



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

KOMURA, et al.

Group Art Unit: 1745

Application No.: 10/720,279

Examiner: Not yet assigned

Filed: November 25, 2003

Attorney Dkt. No.: 107355-00095

For: SOLID POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELL ELECTRODE
CATALYST LAYER

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: March 4, 2004

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-349021 filed on November 29, 2002

In support of this claim, certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,

Charles M. Marmelstein
Registration No. 25,895

Customer No. 004372
ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC
1050 Connecticut Avenue, N.W.,
Suite 400
Washington, D.C. 20036-5339
Tel: (202) 857-6000
Fax: (202) 638-4810
CMM/jch

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 9 日
Date of Application:

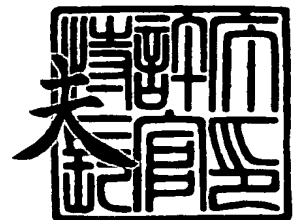
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 4 9 0 2 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 4 9 0 2 1]

出 願 人 本 田 技 研 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 H102239801

【提出日】 平成14年11月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/86
H01M 4/90
H01M 8/02
H01M 8/04
B01J 23/40

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号
株式会社本田技術研究所内

【氏名】 鴻村 隆

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号
株式会社本田技術研究所内

【氏名】 浅野 洋一

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号
株式会社本田技術研究所内

【氏名】 伊勢 昌弘

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号
株式会社本田技術研究所内

【氏名】 高橋 亮一郎

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号
株式会社本田技術研究所内

【氏名】 吉田 弘道

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064414

【弁理士】

【氏名又は名称】 磯野 道造

【電話番号】 03-5211-2488

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015392

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713945

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体高分子形燃料電池用電極触媒層

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒担体に担持された触媒粒子と固体高分子電解質とからなる固体高分子形燃料電池用電極触媒層において、

前記触媒担体に担持された触媒粒子相互の中心間距離寸法（ L_{pt-pt} ）を、前記固体高分子電解質の主鎖半径（ $D_{pem}/2$ ）にイオン交換基を有する側鎖長さ（ L_{pes} ）を加えた合計寸法の 2 倍とさらに触媒粒子の直径（ D_{pt} ）とを合計した寸法とに概ね一致させたことを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極触媒層。

【請求項 2】

前記触媒担体の直径（ D_c ）、前記触媒粒子の直径（ D_{pt} ）、前記固体高分子電解質の主鎖半径（ $D_{pem}/2$ ）、前記イオン交換基を有する側鎖長さ（ L_{pes} ）、および触媒担体に担持された触媒粒子の触媒担持重量割合（ WR_{pt} ）とが、概ね次式

$$\begin{aligned} L_{pt-pt} &= D_{pt} + 2 (0.5 D_{pem} + L_{pes}) \\ &= \sqrt{(2 \cdot \Delta Sc / 3 \tan 30^\circ)} \\ \Delta Sc &= \pi \cdot \sigma_{pt} \cdot D_{pt}^3 / \sigma_c \cdot D_c (1 / WR_{pt} - 1) \\ &= \pi \cdot D_c^2 / N_{pt} \end{aligned}$$

を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層。

【請求項 3】

前記固体高分子電解質が前記触媒粒子の全体を概ね被覆する量であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層。

【請求項 4】

前記触媒担体はカーボン担体であって、前記触媒担体の直径（ D_c ）が 30 nm 以下であり、前記触媒粒子は Pt 粒子であって、前記触媒粒子の直径（ D_{pt} ）が 0.6 nm 以上 2.0 nm 以下であり、かつ前記触媒担持重量割合（ WR_{pt} ）が 30

重量%以下であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層。

【請求項 5】

前記固体高分子電解質がパーフルオロスルホン酸であることを特徴とする請求項 4 に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層。

【請求項 6】

前記固体高分子電解質の側鎖の長さ (L_{pes}) が 1 nm 以下であり、前記固体高分子電解質の単位主鎖長さが 3 nm 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層。

【請求項 7】

前記触媒担体の総体積に対して、触媒粒子に接する固体高分子電解質におけるイオン交換基の総数の割合が最大となるようにしたことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層。

【請求項 8】

前記触媒担体はカーボン担体であって、前記触媒担体の直径 (D_c) が 3 0 nm 未満であり、前記触媒粒子は P t 粒子であって、前記触媒粒子の直径 (D_{pt}) が 1 nm 以上 4 nm 以下であり、かつ前記触媒担持重量割合 (WR_{pt}) が 3 0 質量%以上 7 0 質量%以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層。

【請求項 9】

前記固体高分子電解質がパーフルオロスルホン酸であることを特徴とする請求項 8 に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層。

【請求項 1 0】

前記固体高分子電解質の側鎖の長さ (L_{pes}) が 1 nm 以下であり、前記固体高分子電解質の単位主鎖長さが 3 nm 以下であることを特徴とする請求項 9 に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子電解質形燃料電池のMEA (Membrane Electrode Assembly; 膜電極構造体) の性能向上を図るための電極触媒層の改良に関するものであり、具体的には電極での反応損失を低減するための電極構成材料の寸法諸元最適化に関する技術である。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来から、固体高分子形燃料電池の電極触媒層にはPt系触媒と固体高分子電解質とが基本的な構成材料として用いられている。電極触媒層は発電反応を支配する重要な構造体であるが、活性化過電圧と言われる反応に伴う損失を生じるので、この損失を少なくするために、Pt触媒や高分子電解質の種類や混合配分量、混合の方法などを各種調製して良い組み合わせを探索的に見出してきている。

【0 0 0 3】

このような固体高分子形燃料電池の電極触媒層に関連する先行技術としては、例えば、ガス拡散電極を親水性とすることにより、電極および固体電解質膜の乾燥を防止し、空気極での反応生成水を有効利用して電池出力特性を向上させた燃料電池が知られている（特許文献1参照）。

【0 0 0 4】

【特許文献1】

特開平6-275282号公報（第3-4頁、第1図）

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、電極反応の損失を少なくするための基本的な指針が見出せていないため、結局は探索的なトライアンドエラーで触媒の種類や高分子電解質の組み合わせを用意して、トライした範囲内で最良なものを選ぶということになってしまっていた。したがって、選択したものが本当に最適なものであるのかどうか誰にも判らないというのが問題点である。結果として、暦年にわたって数々のトライアンドエラーの努力がなされてきているにもかかわらず、飛躍的な性能向上がなされていない。

【0 0 0 6】

性能向上の為には、白金など触媒の表面積を増加させれば良いはずである、というのがこの分野に携わっている技術者の一般的な共通認識である。したがって、使用する白金量が同じであれば白金粒径を小さくすれば表面積が増加するので良いはずである、ということになるが、現実にはトライアンドエラーの中で、必ずしもそれで性能が飛躍的に向上したという結果には結びついていない。

また、白金が高価であるために白金使用量を減らす努力もなされているが、十分な性能は得られていない。

【0007】

したがって、本発明は、電極触媒層の反応性を良好にして発電性能を向上させ、または例えば白金等の触媒粒子の使用量を削減しても発電性能を維持ないし向上させる電極触媒層の最適化諸元、換言すると最適寸法の設計を行った、固体高分子形燃料電池用電極触媒層を提供することを主たる目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段として請求項1に係る発明は、触媒担体に担持された触媒粒子と固体高分子電解質とからなる固体高分子形燃料電池用電極触媒層において、前記触媒担体に担持された触媒粒子相互の中心間距離寸法（ L_{pt-pt} ）を、前記固体高分子電解質の主鎖半径（ $D_{pem}/2$ ）にイオン交換基を有する側鎖長さ（ L_{pes} ）を加えた合計寸法の2倍とさらに触媒粒子の直径（ D_{pt} ）とを合計した寸法とに概ね一致させたことを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極触媒層である。

請求項2に係る発明は、前記触媒担体の直径（ D_c ）、前記触媒粒子の直径（ D_{pt} ）、前記固体高分子電解質の主鎖半径（ $D_{pem}/2$ ）、前記イオン交換基を有する側鎖長さ（ L_{pes} ）、および触媒担体に担持された触媒粒子の触媒担持重量割合（ WR_{pt} ）とが、概ね次式

$$\begin{aligned} L_{pt-pt} &= D_{pt} + 2 \left(0.5 D_{pem} + L_{pes} \right) \\ &= \sqrt{2 \cdot \Delta S_c / 3 \tan 30^\circ} \\ \Delta S_c &= \pi \cdot \sigma_{pt} \cdot D_{pt}^3 / \sigma_c \cdot D_c (1 / WR_{pt} - 1) \\ &= \pi \cdot D_c^2 / N_{pt} \end{aligned}$$

を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層である。

請求項 3 に係る発明は、前記固体高分子電解質が前記触媒粒子の全体を概ね被覆する量であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層である。

請求項 4 に係る発明は、前記触媒担体はカーボン担体であって、前記触媒担体の直径 (D_c) が 30 nm 以下であり、前記触媒粒子は Pt 粒子であって、前記触媒粒子の直径 (D_{pt}) が 0.6 nm 以上 2.0 nm 以下であり、かつ前記触媒担持重量割合 (WR_{pt}) が 30 重量% 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層である。

請求項 5 に係る発明は、前記固体高分子電解質がパーフルオロスルホン酸であることを特徴とする請求項 4 に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層である。

請求項 6 に係る発明は、前記固体高分子電解質の側鎖の長さ (L_{pes}) が 1 nm 以下であり、前記固体高分子電解質の単位主鎖長さが 3 nm 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層である。

請求項 7 に係る発明は、前記触媒担体の総体積に対して、触媒粒子に接する固体高分子電解質におけるイオン交換基の総数の割合が最大となるようにしたことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層である。

請求項 8 に係る発明は、前記触媒担体はカーボン担体であって、前記触媒担体の直径 (D_c) が 30 nm 未満であり、前記触媒粒子は Pt 粒子であって、前記触媒粒子の直径 (D_{pt}) が 1 nm 以上 4 nm 以下であり、かつ前記触媒担持重量割合 (WR_{pt}) が 30 質量% 以上 70 質量% 以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層である。

請求項 9 に係る発明は、前記固体高分子電解質がパーフルオロスルホン酸であることを特徴とする請求項 8 に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層である。

請求項 10 に係る発明は、前記固体高分子電解質の側鎖の長さ (L_{pes}) が 1 n

m以下であり、前記固体高分子電解質の単位主鎖長さが3 nm以下であることを特徴とする請求項9に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層である。

【0009】

このように構成することにより、電極触媒層の反応性を向上させ、または例えば白金等の触媒粒子の使用量を削減しても発電性能を維持ないし向上させる電極触媒層の最適化諸元、換言すると最適寸法設計を行った、固体高分子形燃料電池用電極触媒層を提供することが可能となる。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の固体高分子形燃料電池用電極触媒層の実施形態を、図面を参照して詳細に説明する。

なお、各実施形態は、触媒担体をカーボン担体とし、触媒粒子Pt粒子とし、固体高分子電解質をパーフルオロスルホン酸とした場合について説明するが、本発明はこれに限定されることはない。

【0011】

(第1実施形態)

本発明に係る第1実施形態は、カーボン担体に担持されたPt粒子相互の中心間距離寸法(L_{pt-pt})を、固体高分子電解質(適宜「高分子電解質」という)の主鎖直径(D_{pem})の半分にイオン交換基を有する側鎖長さ(L_{pes})を加えた合計寸法の2倍とさらにPt粒径(D_{pt})とを合計した寸法とに、概ね一致させたことを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極触媒層(適宜「電極触媒層」という)である。

つまり、次の式(11)を満たした電極触媒層である。

$$L_{pt-pt} = D_{pt} + 2(0.5 D_{pem} + L_{pes}) \quad \dots (11)$$

【0012】

以下、第1実施形態を図1に基づいて説明する。

図1は、本発明の第1実施形態の概念を説明する図であり、(a)はカーボン担体、Pt触媒(以下「Pt」という)、固体高分子電解質、および触媒担持カーボン(以下「Pt担持カーボン」という)の関係を模式的に示し、(b)はP

t 粒子相互の位置関係と固体電解質との関係を模式的に示し、(c) は固体高分子電解質における主鎖直径、側鎖長さ、イオン交換基を模式的に示す図である。

【0013】

この第1実施形態の電極触媒層は、図1(a)に示すように、カーボン担体（適宜「カーボン粒子」という）に担持されたPt（適宜「Pt粒子」という）と、このようにカーボン担体にPtが担持して形成された白金担持カーボン（適宜「Pt担持カーボン」という）を覆う固体高分子電解質とから構成される。Ptは、カーボン担体上に所定間隔（ L_{pt-pt} ）をおいて配置されている。

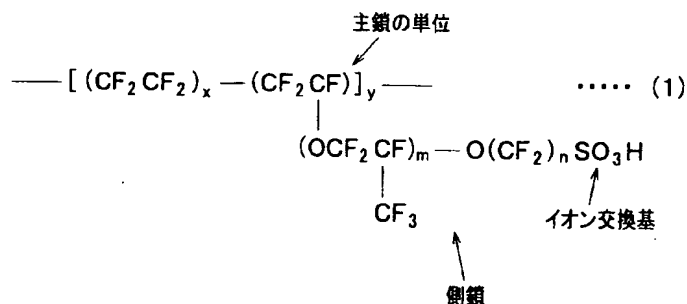
【0014】

図1(b)に示すPt粒子は、固体高分子電解質により表面を覆われているが（単層膜）、固体高分子電解質はその側鎖（イオン交換基を有する側鎖）をPt粒子に接するようにしている。また、Pt粒子同士は、2本の固体高分子電解質の主鎖を介在して接触している。なお、この図1(b)には、Pt粒径 D_{pt} 、主鎖直径 D_{pem} 、側鎖長さ L_{pes} 、Pt粒子間距離 L_{pt-pt} が模式的に示してある。また、ここで、固体高分子電解質の主鎖直径 D_{pem} 、側鎖長さ L_{pes} は図1(c)のように定義される。また、固体高分子電解質の構造は、次の化学式(1)で示される。

【0015】

【化1】

パーフルオロスルホン酸の分子式



【0016】

この構成において、側鎖に備わるイオン交換基とPt粒子とが接触する部分が活性サイトになる。後に詳しく説明するが、活性サイトの数を増やすには、主鎖

の繰り返し単位長さが短い方がよい。固体高分子電解質の長さが同じでも、主鎖の繰り返し単位長さが短い方が、イオン交換基の数が増えるためである。また、側鎖長さ（ L_{pes} ）は短い方がよい。 Pt 粒子間距離（ L_{pt-pt} ）を短くでき、カーボン担体上に Pt を多く配置することができるからである。また、 Pt 粒径 D_{pt} は小さい方がよい。 Pt 粒子間距離（ L_{pt-pt} ）を短くでき、カーボン担体上に Pt を多く配置することができるからである。

【0017】

この第1実施形態によれば、燃料電池の電極において、ガス（水素／酸素）、イオン（ H^+ ）、電子（ e^- ）の通り道（三相界面）が確保されると共に、活性サイト数を増やすことができ、電極触媒層の性能が向上する。また、この第1実施形態の式（11）は、電極触媒層の最適化諸元を提供する。これにより、電極触媒層の反応性を良くして発電性能を向上させ、また Pt 量（白金量）を削減しても発電性能を維持ないし向上させることができる（つまり Pt 量の最適化を図ることができる）。

なお、本明細書において「概ね」とは、ある値（目標値）に対して 0.7～1.3、好ましくは 0.95～1.05 の範囲をいう。この範囲であれば、触媒設計上満足な結果が得られる。

【0018】

（第2実施形態）

本発明に係る第2実施形態は、第1実施形態に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層において、カーボン担体の直径（ D_c ）、前記 Pt 粒子の直径（ D_{pt} ）、固体高分子電解質の主鎖直径（ D_{pem} ）、イオン交換基を有する側鎖長さ（ L_{pes} ）、およびカーボン担体に担持された Pt 粒子の Pt 担持重量割合（ WR_{pt} ）とが、概ね次式を満たすことを特徴とする。

【0019】

$$L_{pt-pt} = D_{pt} + 2 (0.5 D_{pem} + L_{pes}) \quad \cdots (21)$$

$$= \sqrt{(2 \cdot \Delta S_c / 3 \tan 30^\circ)} \quad \cdots (22)$$

$$\Delta S_c = \pi \cdot \sigma_{pt} \cdot D_{pt}^3 / \sigma_c \cdot D_c (1 / WR_{pt} - 1) \quad \cdots (23)$$

$$= \pi \cdot D_c^2 / N_{pt} \quad \cdots (24)$$

【 0 0 2 0 】

以下、第 2 実施形態を前記各式および図 2 に基づいて説明する。なお、式 (2 1) は、第 1 実施形態での式 (1 1) と同じ式である。

図 2 は、P t 担持カーボン、P t、カーボン担体の関係などを模式的に示した図である。図 3 (a) は、P t 粒径 (触媒粒径) を横軸に、縦軸に P t 粒子間距離と環状固体高分子外径 (適宜「環状 P E 外径」という) の関係を示したグラフである。図 3 (b) は、図 3 (a) とは異なる条件におけるグラフである。

【 0 0 2 1 】

前記の各式において、D_{pt}は P t 粒径 (nm)、D_{pem}は固体高分子電解質の主鎖の直径 (nm)、L_{pes}は固体高分子電解質の側鎖の長さ (nm)、D_cはカーボン担体径 (nm)、 σ_{pt} は P t の密度 (g/cm³)、 σ_c はカーボン担体の密度 (g/cm³)、W_{Rpt}は P t 担体カーボンの P t 重量割合 (単位なし)、N_{pt}はカーボン担体 1 個当りの P t 粒子数 (単位なし) である。

また、 ΔS_c は、P t 粒子 1 個当りのカーボン表面積である。また、N_{pt}は P t 粒子数である。P t 粒子間距離 L_{pt-pt}は P t 表面が 6 角形のポリゴンで構成されているとした場合のものである。

なお、P t 担体カーボンの P t 重量割合 W_{Rpt}、カーボン担体 1 個当りの P t 粒子数 N_{pt}は、次の式で表される。

【 0 0 2 2 】

$$W_{Rpt} = W_{pt} / (W_c + W_{pt}) \quad \cdots (25)$$

ここで、W_{pt}は P t 重量 (g)、W_cはカーボン担体重量 (g) である。

$$N_{pt} = \sigma_c \cdot D_c^3 / \sigma_{pt} \cdot D_{pt}^3 (W_{Rpt} / (1 - W_{Rpt})) \quad \cdots (26)$$

【 0 0 2 3 】

図 3 (a)、(b) は、式 (2 1) ~ (2 4) において、P t 粒径 D_{pt}を変化させた場合の、P t 粒径 D_{pt}に対する P t 粒子間距離 (L_{pt-pt}) と環状 P E 外径の関係を示している。

【 0 0 2 4 】

なお、図 3 (a) の場合、カーボン担体径 D_cは 3 0 (nm)、主鎖の直径 D_{pem}

は 0.6 (nm)、側鎖の長さ D_{pes} は 0.8 (nm)、Pt 密度 σ_{pt} は 21.45 (g/cm^3)、カーボン担体密度 σ_c は 2 (g/cm^3)、Pt 担持カーボンの Pt 重量割合 WR_{pt} は 0.5 (Pt = 50 質量% 担持) である。

【0025】

この条件において、Pt 粒径 D_{pt} を大きくすると、グラフに示すように、環状 PE 外径、Pt 粒子間距離 L_{pt-pt} ともに大きくなる。ちなみに、上に記載した条件では、Pt 粒径 $D_{pt} = 2.6 \text{ nm}$ が下限になり、この条件で Pt 粒子同士が密に（間に固体高分子電解質 2 本分を介して）、カーボン担体上に並ぶことになる。なお、グラフに示されているように、隙間 = 0 のときは、Pt 粒子間距離と環状 PE 外径とは値が一致する。そして、このように値が一致したところが、活性サイト数を最も多くできて都合がよい。ちなみに、Pt 粒径が 2.6 nm よりも大きくなると Pt 粒子（触媒粒子）間に隙間ができるようになる。

【0026】

また、図 3 (b) の場合、カーボン担体径が 11 (nm)、であることを除いて、他の条件は図 3 (a) のときと同じである。図 3 (b) も、Pt 粒径 D_{pt} を大きくすると、グラフに示すように、環状 PE 外径、Pt 粒子間距離 L_{pt-pt} ともに大きくなる。ちなみに、上に記載した条件では、Pt 粒径 $D_{pt} = 1.6 \text{ nm}$ が下限になり、この条件で Pt 粒子同士が密に（間に固体高分子電解質 2 本分を介して）、カーボン担体上に並ぶことになる。なお、グラフに示されているように、隙間 = 0 のときは、Pt 粒子間距離 L_{pt-pt} と環状 PE 外径とは値が一致する。また、Pt 粒径が 1.6 nm よりも大きくなると Pt 粒子（Pt 粒子）間に隙間ができるようになる。

【0027】

この第 2 実施形態によれば、燃料電池の電極において、ガス（水素／酸素）、イオン (H^+)、電子 (e^-) の通り道（三相界面）が確保されると共に、活性サイト数を増やすことができ、電極触媒層の性能が向上する。また、この第 2 実施形態の式 (21) ~ (26) は、電極触媒層の最適化諸元を提供する。これにより、電極触媒層の反応性を良好にして発電性能を向上させ、また白金量 (Pt 量) を削減しても発電性能を維持ないし向上させることができる（つまり Pt 量の

最適化を図ることができる)。

【0028】

(第3実施形態)

続いて、本発明の第3実施形態に係る固体高分子形燃料電池用電極触媒層について、図面を参照しながら詳細に説明する。

本発明に係る第3実施形態は、第1実施形態または第2実施形態に記載の固体高分子形燃料電池用電極触媒層において、固体高分子電解質が、Pt粒子の全体を概ね被覆する量であることを特徴とするものである。

【0029】

参照する図面において、図4は固体高分子電解質体積最大高さ h と固体高分子電解質の取り囲み最小直径 d などの関係を示す模式図である。図5(a)はカーボン担体直径、Pt粒径、Pt粒子の頭上を覆う固体高分子電解質被膜厚みなどの関係を示す模式図であり、図5(b)はカーボン粒径(D_c)とPt粒径(D_{pt})との関係を示すグラフである。図6はPt粒径と単位面積当りの反応サイト総数 N_{pt+} との関係を示すグラフである。図7はPt担持率と反応サイト総数 N_{pt+} との関係を示すグラフである。また、図8(a)はPtが担持したカーボンをモデル化して示す図面であり、図8(b)はPt粒子間距離と高分子電解質との位置関係を示す図面であり、図8(c)はカーボン粒径(D_c)とPt粒径(D_{pt})との関係を示すグラフである。

【0030】

この第3実施形態は、次の知見に基づくものである。即ち、固体高分子電解質の側鎖に備わるイオン交換基がPt粒子の表面に近接して最大限数存在する状態が触媒反応を生じさせる反応サイト数を最大化できるので最適状態である。また、Pt粒径に対して固体高分子電解質の主鎖が少なくとも1本上積みされる量がPt粒子の全体を概ね被覆する量である。好ましくは2本程度上積みされる量が製造上のバラツキの中で生じるPt粒径の大きいものもカバーできるのでよい。

【0031】

Pt粒子1個当りの反応サイト数は、次の式(31)により計算することができる。ここで、この計算は、図4に示すように、固体高分子電解質主鎖がPt粒子

の外周に側鎖の距離だけ離れて円環状に配置され、かつ、その円環が密に堆積していると仮定した場合の反応サイト数である。なお、現実には、高分子ポリマの全長を使って1個のPt粒子を取り囲むことは困難であるが、反応サイト数を計算するために便宜上このようなモデル化を行った。

【0032】

$$N_{pe^+} = \pi (D_{pt} + 2 L_{pes}) \left((D_{pt}/D_{pem}) + 1 \right) / L_{pem} \quad \dots (31)$$

ここで、 D_{pt} はPt粒径(nm)、 L_{pes} は固体高分子電解質の側鎖の長さ(nm)、 D_{pem} は固体高分子電解質の主鎖の直径(nm)、 L_{pem} は固体高分子電解質の繰り返し単位長さ主鎖(nm)である。

【0033】

なお、図4に示されるように、固体高分子電解質堆積最大高さは、Pt粒径 D_{pt} と主鎖直径 D_{pem} 1個分の和に相当する。また、固体高分子電解質の取り囲み最小直径は、側鎖長さ $L_{pes} \times 2 + D_{pt}$ に相当する。

【0034】

Pt粒子を全面被覆する電解質量の計算例を式(32)および図5を参照して説明する。

$$W_{pe}/W_c = \sigma_{pe} \left(\pi (D_c + 2t)^3 / 6 - (\pi \cdot D_c^3 / 6) \right) / \sigma_c (\pi \cdot D_c^3 / 6) \quad \dots (32)$$

【0035】

ここで、 D_c はカーボン担体直径(nm)、 t はPt粒子の頭上を覆う固体高分子電解質被膜厚み(nm)、 W_{pe}/W_c は電解質/カーボン単体の質量比(単位なし)、 σ_{pe} は電解質の密度(g/cm^3)、 σ_c カーボン担体の密度(g/cm^3)である。なお、Pt粒子の頭上を覆う固体高分子電解質被膜厚み(適宜「被膜厚み」という) t は、図5(a)に模式的に示される。

【0036】

図5(b)は、被膜厚み t を1.3nmで一定にする(換言すると高分子電解質で1.3nmカバーする)場合の、カーボン粒径 D_c 、Pt粒径 D_{pt} 、電解質/カーボン単体の重量比 W_{pe}/W_c の関係を示すグラフである。

このグラフより、同じカーボン粒径 D_c に対して、担持する P t 粒径 D_{pt} を大きくすれば、必要な固体高分子電解質の量 W_{pe} を増やす必要があることが理解される。また、同じ P t 粒径 D_{pt} に対して、カーボン粒径 D_c を小さくすれば、やはり、必要な高分子電解質の量 W_{pe} を増やす必要があることが理解される。

【 0 0 3 7 】

固体高分子形燃料電池用電極触媒層における電極単位面積あたりに含まれる反応サイト総数 N_{t^+} は、次の式 (33) または式 (34) のように示すことができる。

【 0 0 3 8 】

$$N_{t^+} = N_{pe^+} \times N_{tpt} \quad \cdots (33)$$

$$= \{ \pi (D_{pt} + 2 L_{pes}) \{ (D_{pt} / D_{pem}) + 1 \} \} / L_{pem} \times N_{tpt} \quad \cdots (34)$$

【 0 0 3 9 】

前記式 (34) 中、 D_{pt} は P t 粒径 (nm) であり、 L_{pes} は固体高分子電解質の側鎖の長さ (nm) であり、 D_{pem} は固体高分子電解質の主鎖の直径 (nm) であり、 L_{pem} は固体高分子電解質の繰り返し単位長さ (nm) である。また、 N_{pe^+} は P t 粒子 1 個当りの P t 粒子表面に接触できるイオン交換基の最大数であり、 N_{tpt} は電極単位面積あたりに含まれる P t 粒子全数である。

【 0 0 4 0 】

また、P t 粒子が単一の元素から構成される場合は、電極単位面積あたりに含まれる P t 粒子全数 N_{tpt} は、次の式 (35) のように示すことができる。

【 0 0 4 1 】

$$N_{tpt} = W_{tpt} / (\pi \sigma_{pt} D_{pt}^3 / 6) \quad \cdots (35)$$

【 0 0 4 2 】

前記式 (35) 中、 σ_{pt} は P t 粒子の密度であり、 W_{tpt} は電極単位面積当りの P t 使用量である。

【 0 0 4 3 】

また、P t 粒子間寸法が不足の場合、すなわち隣接する P t 粒子が接近しており、その間に 2 本の高分子電解質が入らない場合、電極単位面積あたりに含まれる

反応サイト総数は、Pt 粒子間に固体高分子電解質の 2 本の主鎖がちょうど入る長さ (Pt 粒子の間に 2 本の固体高分子電解質主鎖が入るとき: 以下適正 PE/C という用語を用いる場合がある) の反応サイト総数を基準として、比例減算することにより求めることができる。

【0044】

次いで、図 6 について説明する。図 6 は Pt 粒径と単位面積当りの反応サイト総数 N_{t+} との関係を示すグラフである。Pt 粒径は 1 nm ~ 5 nm に適宜変化させ、カーボン粒径は 11 nm、16 nm、30 nm とした。

なお、Pt 担持密度 (「カーボン担体の単位表面積当りの Pt 粒子の担持量」を意味する) は 0.5 mg/cm^2 とし、Pt 担持率は 50 wt% で一定とした。また、高分子電解質は前記した化学式 (1) で示されるものとし、所定の x 、 y 、 m 、 n を選んだタイプ (以下、本明細書において「A タイプ」と呼ぶ) とした。

【0045】

図 6 より、反応サイト総数 N_{t+} は、Pt 担持率を一定とすると、11 nm、16 nm、30 nm の各カーボン粒径において、Pt 粒径が 5 nm から 1 nm に小さくなるに伴って一旦増加し、その後に減少する傾向を示すことにある。そして、各カーボン粒径において、反応サイト総数 N_{t+} が最大となる Pt 粒径があることが判る。

【0046】

また、カーボン粒径が小さくなるに伴って、反応サイト総数 N_{t+} が最大となる Pt 粒径は小さくなり、一方、各カーボン粒径における反応サイト総数 N_{t+} の最大数は、カーボン粒径が小さくなるに伴って増加する傾向にある。

これは、カーボン担体の直径が小さくなるほど、すなわちカーボンが微細化するほど、カーボン担体の単位体積当りの表面積 (表面積/体積) が増加するので、Pt 担持率が一定では、Pt 粒径を小さくして Pt 粒子個数を増加させることができるからであると考えられる。

しかしながら、各カーボン粒径において、Pt 粒径が所定値より小さくなると、Pt 担持率を一定としているために、隣接する Pt 粒子間の距離が狭くなってしまい、高分子電解質主鎖が Pt 粒子間に入らなくなってしまう為に、適性 PE

／C 値から逸脱してしまい反応サイト総数 N_{t+} は減少してしまう。

【0047】

ここで、例えば、高分子電解質をパーフルオロスルホン酸とすると、11 nm、16 nm、30 nm のカーボン粒径のカーボン粒径において、反応サイト総数 N_{t+} が最大となる Pt 粒径は、それぞれ、1.6 nm、1.9 nm、2.6 nm である。このように高分子電解質を具体的に特定することにより、それに対応する反応サイト総数 N_{t+} が最大となる Pt 粒径を決定できる。

【0048】

次いで、第3実施形態を、図7について説明する。図7はPt担持率と単位面積当りの反応サイト総数 N_{t+} との関係を示すグラフである。この図に示す実施形態ではPt担持率は0.1 (=10 wt%) から0.8 (=80 wt%) まで適宜変化させ、カーボン粒径は11 nm、16 nm、30 nm とした。

なお、Pt担持密度（「カーボン担体の単位表面積当りのPt粒子の担持量」を意味する）は0.5 mg/cm² とし、Pt粒径は2.3 nm で一定とした。また、高分子電解質はAタイプとし、PE（高分子電解質）／C（カーボン）質量比は適正值とした（以下に記載のグラフにおいても、特に断りのない限り同様の条件とする）。

【0049】

図7より、反応サイト総数 N_{t+} は、Pt粒径を一定とすると、11 nm、16 nm、30 nm の各カーボン粒径において、Pt担持率が0.1 からある値（例えば、30 nm のカーボン粒径においてはPt担持率0.45）まで高くなってもそれぞれ一定値を示すが、その値より高くなると減少する傾向にある。また、カーボン粒径が大きくなるほど、前記したある値は小さくなる傾向、すなわち、低いPt担持率で反応サイト総数 N_{t+} が減少する傾向にある。

これは、カーボン粒径が大きくなると、カーボン担体の単位体積当りの表面積が減少するため、Pt担持率を上げすぎると、Pt粒子が最密状態を超えて、カーボン担体に担持されてしまい、Pt粒子間に高分子電解質主鎖が2本入らなくなってしまうからである。

【0050】

次いで、第3実施形態を、図8（a）～図8（c）について説明する。図8（a）はPt粒子が担持したカーボン担体をモデル化して示した図面であり、図8（b）は隣り合う任意のPt粒子の配置関係を示す図面であり、図8（c）はカーボン粒径とPt粒径との関係を示すグラフである。

【0051】

白金担持カーボンは、図8（a）に示すように、ほぼ球状のカーボン担体の表面に、複数の白金が担持して構成されている。

【0052】

Pt粒子は、図8（b）に示すように、白金担持カーボンの表面をPEが膜状となって覆うようにして構成されている。なお、説明の都合上、隣り合うPt粒子間を l_1 とし、その間に形成される隙間の距離を l_2 とする。

【0053】

図8（c）は、前記した図5（b）に追記したものであり、Pt粒子に高分子電解質が被覆して形成されたPt粒子間の隙間がゼロ（ $l_2=0$ ）となる場合（このような状態を「最密状態」という）の、カーボン担体の直径 D_c とPt粒径 D_{pt} との関係について示したグラフである。また、図8（c）には、Pt粒子の担持率が10、30、50、60、70wt（質量）%について、それぞれを示す。

【0054】

すなわち、各Pt担持率の境界線上では、最密状態、すなわち、図8（b）において隣り合うPt粒子間の隙間（ l_3 ）がゼロである状態を示す。図8（c）において前記した各境界線の上側の領域では、同一の担持率であるにもかかわらず、Pt粒径が大きいため、隣り合うPt粒子間に隙間が生じている状態を示す。一方、前記した境界線の下側の領域では、同一担持量であるにも関わらず、Pt粒径が小さいため、カーボン担体表面において隣り合うPt粒子同士が接近してしまい、その間の距離が、PEの主鎖半径と側鎖長を合わせた長さの2倍より短いため、Pt粒子間に好適に2本のPEが入らない状態を意味する。

【0055】

各Pt担持率において、カーボン担体の直径 D_c が大きくなるに伴い、Pt粒

子の直径を好適に大きくすることにより、最密状態の P t 粒子を形成することが出来ることが判る。

また、任意のカーボン粒径 D_c において、最密状態を保持したまま、P t 担持率を上昇させるには、P t 粒径を好適に大きくしなければならないことが判る。

また、併記した W_{pe}/W_c 線より、所定の粒径を有する P t およびカーボンを使用して所定の担持率で P t を担持した P t 粒子を用いる場合の最適な $P E/C$ 質量比を示すものである。

【 0 0 5 6 】

例えば、高分子電解質を A タイプ、カーボン担体径を 1 1 nm、担持する P t の直径を 1 . 6 nm、 $P E/C$ 質量比を 2 . 5、P t 担持率を 5 0 wt % とすることにより、最密状態、すなわち、隣接する P t 粒子間の隙間をゼロとすることができる。

【 0 0 5 7 】

(第 4 実施形態)

本発明に係る第 4 実施形態は、前記第 1 実施形態～第 3 実施形態に記載の固体高分子形燃料電池用の電極触媒層で、カーボン担体の粒径 (D_{pt}) を 3 0 nm 以下とし、P t 粒径 (D_{pt}) を 0 . 6 nm～2 . 0 nm とし、前記 P t 粒子の担持率を前記カーボン担体に対する P t 粒子の質量の割合である P t の担持質量割合 ($W R_{pt}$) で 3 0 質量 % 以下としたことを特徴とするものである。

【 0 0 5 8 】

すなわち、この第 4 実施形態は、本発明に係る固体高分子形燃料電池用電極触媒層で所望とする高い P t 活性が確実かつ効率的に得られるように、カーボン担体の粒径と、このカーボン担体に担持させる P t 粒径と、この個々の P t 粒子の間に配置させる高分子電解質 (P E) の主鎖とを最適な状態に構成したモデルを示している。換言すれば、第 4 実施形態では、個々の P t 粒子をカーボン担体上に重なり合うことなく均一に担持させ、かつ、この P t 粒子間に P E の主鎖を 2 本配置させた状態を具現するための、カーボン担体の粒径 (カーボン粒径 D_c)、P t 粒径 (D_{pt})、および前記 P t の担持質量割合 ($W R_{pt}$) の数値範囲を提示する。

【0059】

以下、本発明に係る第4実施形態を図9、図10に基づいて説明する。図9は、カーボン担体にPt粒子が担持され、その上に高分子電解質が被覆されたPtで、前記式(33)または式(34)に基づいてシミュレーション実験を行った結果であり、カーボン担体に対するPtの担持率とPtの反応サイト総数との関係を示すグラフである。

【0060】

なお、ここでは、一例として、前記Pt粒子として白金(Pt)、高分子電解質(PE)として側鎖にスルホン酸基を備えたAタイプを用い、さらに便宜上、以下のような状態(A)～(D)を仮定して計算を行った場合について説明する(図4参照)。

【0061】

(A) Pt粒子は、カーボン担体に、Pt粒子間の距離 t を有して均一に担持されている。

(B) PE(Aタイプ)は、Pt粒子が担持されたカーボン担体(以下、「Pt担持カーボン」という)の外面に、1本の主鎖が円筒状(渦巻き状)に巻きついて配置されている。

(C) さらにPE(Aタイプ)は、前記カーボン担体に担持されたPt粒子の外面に、1本の主鎖が、Pt粒子と側鎖の長さ分だけ離隔されて円筒状(渦巻き状)に巻きついて配置されている。

(D) 前記Pt粒子間の距離は、PE(Aタイプ)の主鎖の断面の半径とPEの側鎖の長さとの和を2倍としたものとする。

以上のような状態を仮定して、前記Pt担持カーボン1個あたりの反応サイト数、およびPt担持カーボン全数における反応サイト総数を求めた。

【0062】

ここで、前記「反応サイト」とは、カーボン担体に担持されたPt粒子のうちPE(Aタイプ)の側鎖のスルホン酸基(SO_3^-)と接触しているものを指し、前記「反応サイト総数」とは、1個のPt粒子の反応サイト数にPt粒子の全数を乗算したものを指す。すなわち、前記「反応サイト」は、Pt粒子がスルフ

オン酸基と接触して相互作用することにより、Pt 活性がより高められると考えられる部位である。

【0063】

図9に実線で示されるグラフは、粒径が各々11nm、16nm、30nmのカーボン担体に、図8(c)に示すように最密状態を形成するように粒径を設定したPtを、担持密度(「カーボン担体の単位表面積当りのPt粒子の担持量」を意味する)を一定(0.5mg/cm²)、かつ担持質量割合を10、30、50、60、70質量%とした各条件で担持させたと仮定したときの各種Pt担持カーボンで、Pt粒子の担持率とPt担持カーボンにおける反応サイト総数との関係を示している。

【0064】

また、図9に破線で示されるグラフは、粒径が各々11nm、16nm、30nmであるカーボン担体に、Ptを、担持密度一定(0.5mg/cm²)、かつ担持質量割合を10～70質量%の条件で担持させたと仮定したときの各種Pt担持カーボンで、Pt粒子の前記担持率とPt粒径との関係を示している。

【0065】

図9の実線グラフを参照すると、Ptの担持密度(0.5mg/cm²)が一定で、かつ粒径が図8(c)に示すような最密状態を形成するように設定された条件下では、カーボン担体の粒径(カーボン粒径)が11nm、16nm、30nmいずれの場合も、Ptの担持質量割合と反応サイト総数とは負の相関関係を有し、また、Ptの担持質量割合が同一の場合には、カーボン担体の粒径が小さいものほど反応サイト総数が大きくなっていることが判る。特に、Ptの担持質量割合が30～10質量%では反応サイト総数が増大する割合が顕著となっている。

【0066】

図9の実線グラフのうち、例えば、カーボン粒径が30nmのカーボン担体で、Pt担持率が50質量%であるPtを基準Ptとすると、この基準Ptの反応サイト総数に対してカーボン粒径が11nmで、Pt担持率が10質量%のPtの反応サイト総数は約13倍にも達し、このようにPtを構成することにより、基準Ptよりも顕著に高いPt活性を有するPtの具現が期待される。

【0067】

つぎに図9の破線グラフを参照すると、Ptの担持密度 (0.5 mg/cm^2) が一定の条件下では、Ptの担持質量割合とPt粒径とは正の相関関係を有していることが判る。この関係より、Ptの担持質量割合が同一である場合に反応サイト総数をできるだけ多くするには、カーボン担体の粒径をより小さく、かつPt粒径をより小さくすべきであることが明らかである。

【0068】

なお、図9で、1点鎖線で囲まれた領域 (Pt粒子の担持質量割合が10～30質量%) は、反応サイト総数が比較的多く、したがって比較的高いPt活性を発現し得る固体高分子形燃料電池用電極たるPt担持カーボンを具現することが可能な条件範囲を示している。本発明に係る第4実施形態は、このような高いPt活性を発現し得る、より多くの反応サイト総数を有するPt担持カーボンを確實かつ効率的に具現するための条件を理論的に決定したモデルを提示する。

【0069】

さらに、本発明者らは、図9に示すような関係を求める際に仮定した前記 (A) ～ (D) の状態のうち、高分子電解質の種類を変え、それに対応させてPt粒子間の距離 t を種々変化させて前記と同様の計算を行ったが、いずれの場合も図9と同様の傾向を示すことが明らかとなった。このことは、高分子電解質の種類によらず、カーボン担体の粒径 (カーボン粒径 D_c)、Pt粒径 (D_{pt})、前記Ptの担持質量割合 (WR_{pt}) を適切な範囲に設定することにより、前記反応サイト総数をより増加させることが可能なことを示すものである。

【0070】

以上の結果より、本発明者らは、Ptの反応サイト総数を比較的多くするには、まず、カーボン粒径 D_c を30nm以下とすることが望ましいという知見を得た。この知見を踏まえ、本発明者らは、つぎに、カーボン粒径 D_c を30nm以下とした条件で、Ptの反応サイト総数を比較的多くするためのPt粒径 D_{pt} 、前記Ptの担持率 (担持質量割合 (WR_{pt})) の望ましい範囲について検討を行った。その結果を図10に示す。

【0071】

図10は、前記(A)～(D)の状態、カーボン担体の粒径(D_c)を11nmとし、このカーボン担体に担持されたPtの担持密度(「カーボン担体の単位表面積当りのPt粒子の担持量」を意味する)を0.5mg/cm²一定とし、前記式(33)または式(34)に基づいてシミュレーション実験を行って得られた、Pt粒径と反応サイト総数との関係を示すグラフである。

【0072】

図10で、横軸は前記カーボン担体上に担持されたPt粒子のPt粒径であり、縦軸は前記カーボン担体上にPt粒子が担持されてPEが全面に被覆されたPt担持カーボンにおける反応サイト総数を示す。また、図10は、Ptの担持率(担持質量割合(WR_{pt}))が、10質量%、30質量%、50質量%の各場合について、Pt粒径と反応サイト総数との関係を示している。

【0073】

図10を参照すると、Ptの担持率(担持質量割合(WR_{pt}))が10質量%、30質量%の場合に、Pt粒径が小さいほどPt担持カーボンにおける反応サイト総数は比較的大きく増大しており、特にPt粒径が2.0nm以下で反応サイト総数が顕著に増大していることが判る。

【0074】

一方、Ptの担持率が50質量%の場合には、Pt粒径が1.6nm以上ではPt粒径が小さいほどPt担持カーボンにおける反応サイト総数が増大しているものの、Pt粒径が1.6nm未満でPt担持カーボンの反応サイト総数が減少している。

【0075】

図10に示す結果は、図9に示す結果となり、すなわち、Pt粒径が小さくなるとカーボン担体へのPtの担持率(担持質量割合(WR_{pt}))も小さくなり、また、カーボン担体へのPtの担持率が小さくなるほどPt担持カーボンの反応サイト総数が増大するという結果と一致するものである。したがって、本発明にあっては、Pt担持カーボンの反応サイト総数を確実にかつ効率的に増加させるべく、Ptの粒径を2.0nm以下とし、かつ、Ptの担持率(担持質量割合(WR_{pt}))を30質量%以下とすることが望ましい。

【0076】

さらに、図10に、カーボン担体の粒径 (D_c) が30nmかつPtの担持率 (担持質量割合 (WR_{pt})) が50質量%のときのPt粒径と反応サイト総数との関係について破線で示している。このように、Ptの担持率が本発明の条件を満足しないものでは、Pt粒径が約2.7nm未満でPt粒径が小さくなるにつれてPt担持カーボンの反応サイト総数が顕著に減少しており、Ptの活性を高めることは不可能である。

【0077】

以上の結果より、本発明は、Pt粒子の反応サイト総数をなるべく多くして所望のPt諸元を具現するために、前記カーボン担体の粒径 (D_c) を30nm以下とし、前記Pt粒径 D_{pt} は2.0nm以下とし、かつ、前記Pt粒子の担持率は、前記カーボン担体に対する質量の割合である担持質量割合 WR_{pt} に換算して30質量%以下とすることが望ましい。

なお、Pt粒径 D_{pt} は、このように2.0nm以下であって、小さければ小さいほど本発明の効果がより高められると考えられるが、このような粒径ではPt粒子を構成する原子数が過少であり、粒子形状を安定に保持することが困難になるので、実機レベルで0.6nm以上であることが望ましい。したがって、本発明にあつては、Pt粒径 D_{pt} は0.6～2.0nmとすることが望ましい。

【0078】

また、本発明に係る固体高分子形燃料電池用の電極触媒層に含まれる固体高分子電解質は、Pt粒子の外面をこの固体高分子電解質が有する側鎖の長さ分だけ離隔して緻密に巻くことができ、カーボン担体に担持された個々のPt粒子の外面を完全に被覆でき、しかも、Pt粒子間の距離を適切に保持してカーボン担体表面に担持されたPt粒子の数を保持できることを必要とする。このため、本発明にあつては、この固体高分子電解質は、直線状に延びる直鎖の主鎖で、しかも、その主鎖の外径が適度に小さい分子構造を有することが必要である。

【0079】

前記したような本発明に係る望ましい条件とコストとをより調和させる固体高分子電解質として、前記した化学式(1)に示すようなパーフルオロスルホン

酸の高分子が挙げられる。そして、前記した化学式(1)で示されるパーフルオロスルホン酸の固体高分子電解質では、 $m=1$ 、 $n=1$ の場合にその長さが最も短くなるので、このような固体高分子電解質を用いれば、カーボン担体に担持されたPt粒子の外面にイオン交換基たるスルホン酸基の数をより多くして配置させることができ、Pt担持カーボンの反応サイトの数をより一層増加させることができて好ましい。

【0080】

また、本発明では、前記固体高分子電解質の主鎖の単位長さおよび側鎖の長さの両方またはいずれか一方が短ければ短いほど、前記したような効果をより一層高めて具現することができる。このため、本発明は、実用的観点からの望ましい条件として、固体高分子電解質の側鎖の長さが1nm以下であること、および、その主鎖の単位長さが3nm以下であることの両方またはいずれか一方の条件を満たすことが望ましい。

【0081】

(第5実施形態)

本発明に係る第5実施形態は、第1実施形態～第4実施形態に記載の固体高分子形燃料電池用の電極触媒層において、カーボン担体の総体積に対して、Pt外周に接する固体高分子電解質におけるイオン交換基の総数の割合が最大となるようにしたことを特徴とするものである。

すなわち、第5実施形態は、本発明の電極触媒層において、反応が衝突確率で決定することを前提とした固体高分子形燃料電池用の電極触媒層の最適化モデルを示すものである。

【0082】

以下、第5実施形態を図11に基づいて説明する。

図11は、本発明の反応サイトと酸素とが衝突するモデルを示す概念図であり、図12は、酸素の分圧(atm)と電池ポテンシャル(V)との関係を示すグラフである(出典：E.A.Ticianelli他、J.Electroanal.Chem., 252(1988), p275-295, fig.7)

【0083】

図11(a)に示す通り、担体であるカーボン(C)に白金系のPt粒子を担持して構成された触媒Pt/Cと所定間隔で官能基であるイオン交換基を有する固体高分子電解質PEとから構成された本発明の電極触媒層は、固体高分子形燃料電池において固体高分子膜PEMに密着した状態で構成されている。

図11(a)に示すような本発明の電極触媒層Pt/C/PEの所定の空間を切り出すと、本発明の電極触媒層は、図11(b)に示す通り、所定の空間内にPt/C/PE粒子が充填されている構成を有しており、Pt/C/PE粒子間には気体の流れる空隙を有している。

【0084】

電極触媒層を通過するガス(空気または酸素)の分子サイズと比較すると、固体高分子電解質PEは無視できるサイズであるので、図11(c)に示す通り、触媒であるPt粒子と、担体であるカーボンに分けて本発明の電極触媒層(Pt/C/PE粒子)の空間配置モデルを考えることができる。

図11(c)に示す空間配置モデルにおいて、前記の第3実施形態と同様に考えて反応サイト、すなわちPt粒子と固体高分子電解質PEにおける官能基であるイオン交換基との接触部分で示す空間配置モデルに置換すると、本発明に係る電極触媒層の反応サイトの空間配置モデルを図11(d)で表すことが可能となる。

【0085】

このような図11(d)で表す反応サイトの空間配置モデルにおいて、所定の同一の空間内に同一の反応サイトを有する空間モデルを適用して、純粋の酸素を本発明に係る電極触媒層に通過させた場合(図11(e'))と、空気(酸素:21モル%)を本発明に係る電極触媒層に通過させた場合(図11(e))に通過させた場合とを比較する。

図11(e)および図11(e')に示す空間モデルは、図11(d)に示す空間モデルにおいて、最小単位の反応サイトを有する同一容積を有する空間である。

【0086】

図11(a)に示すカソード電極に同一の分圧を有する酸素を供給した場合、

例えば純酸素ガス 100 kPa と空気 476 kPa (酸素分圧 = 100 kPa) が存在する場合には図 12 に示すように電極ポテンシャルが同一となる。

【0087】

図 12 は、酸素分圧が下がると電圧が低下してしまうことを示しているが、以下に酸素分圧が下がっても元の高い電圧を維持することが可能な電極触媒層の構造を最適化する方法について説明する。

【0088】

この場合、図 11 (e) および図 11 (e') に示す空間モデルにおいて、同一個数の酸素分子が存在することになる (図 11 (e) および図 11 (e') では、理解し易くするために酸素分子数を 5 と仮定している)。

【0089】

電極触媒層において、反応ガスである酸素分子と反応サイトとの衝突確率が高いほど反応は進行し易くなり、反応に伴う損失が少なくなると考えられる。したがって、高電圧が得られる高いガス圧力の場合と同様の効果を、低いガス圧力において具現するには、同一空間内に存在する反応サイトの数を増加させればよいと考えられる。

【0090】

なぜならば、2 種類のガス同士の反応の場合には、その衝突確率は各々のガス分子の単位体積当りの数を掛け合わせた積に比例するからである。本発明者らは、これを電極触媒層にあてはめて、酸素分子が反応サイトに衝突する確率は、この空間内に存在する酸素分子の数と反応サイトの数とを掛け合わせた積と比例関係にあると考えた。

【0091】

電極に純酸素ガスを供給する場合について、図 11 (e') ではこの空間に酸素分子が 5 個、反応サイト数が 1 個の場合であり、前記両者の積は 5 である。図 11 (f') は、反応サイト数を増加させた改良電極触媒層について示したもので、酸素分圧は 5 分の 1 に低下しているが、酸素分子は 1 個、反応サイト数は 5 倍の 5 個であり、前記両者の積は図 11 (e') の場合と同じ 5 になっている。さらに実用的な場合として電極に空気を供給する場合についても、図 11 (f)

と図 11 (e) とは、図 11 (f')、図 11 (e') の場合と同様にそれらの積が同じ 5 になっている。

【0092】

つまり、図 11 (f) に示す通り、空気中の酸素分圧が低下しても電極中の単位面積当りの反応サイト数を適宜増加させればこの反応サイトへの酸素分子の衝突確率を一定に保持することが可能であるので、空気を供給して発電する場合でも、純酸素を高圧で供給した場合と同じ高電圧が得られるようにすることができる。

このように、Pt 粒子の外周と接する高分子電解質におけるイオン交換基の総数の割合を増加させて「単位空間当たりの反応サイト数」を増加させることによって、より効率的に触媒反応を惹起させることが可能となる。

【0093】

以上、前記電極触媒層の触媒反応に対する反応サイトの寄与について電極触媒層を構成する空間のみに注目して説明したが、実際には図 11 (d) に示す通り、前記所定体積には Pt 粒子とカーボン担体も含まれている。ただし、Pt 粒子のサイズは担体カーボンに比べ顕著に小さく前記所定体積に占める Pt 粒子の体積割合はほぼ無視できる。そして、前記電極触媒層での触媒反応効率を高めるには、前記したような前記電極触媒層における反応サイト数の適正化に、前記触媒反応の反応ガスを供給する空間と反応生成水を排出する空間との割合の適正化を加味することが必要である。

【0094】

したがって、前記空間割合を適正化した場合に、残りのカーボン担体の所定体積に対する反応サイト数の多少により、固体高分子形燃料電池用の電極触媒層の性能を類推することが可能である。

ここで、前記「単位空間当たりの反応サイト数」に代えて、「単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数」を、前記触媒反応を最適化するための指標に用いることとする。そして、この「単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数」を、ここでは「反応サイト数体積密度」と命名することとし、「反応サイト数体積密度 = N_{t+}/V_{tc} 」と定義する。電極単位面積当たりに含まれる反応サイト総数は、次

の数式により計算することが可能である。

【0095】

【数1】

$$N_{t+} = N_{pe+} \times N_{tpt} \\ = \frac{\pi(D_{pt} + 2L_{pes})\{(D_{pt}/D_{pem}) + 1\}}{L_{pem}} \times N_{tpt} \quad \dots (51)$$

【0096】

前記式(51)中、 N_{t+} は反応サイト数の総数、 N_{pe+} はPt粒子1個当たりの反応サイト数、 N_{tpt} は固体高分子形燃料電池の電極の単位面積あたりに含まれるPt粒子の総数、 D_{pt} はPt粒径、 L_{pes} は固体高分子電解質PEの側鎖の長さ、 D_{pem} はPEの主鎖で長手方向と直交する断面の外径、 L_{pem} はPEの繰り返し単位の長さを表す。

【0097】

また、単一元素の触媒粒子(Pt粒子)である場合、電極単位面積あたりに含まれるPt粒子総数 N_{tpt} は、次式によって求めることが可能である。

$$N_{tpt} = W_{tpt} / \pi \sigma_{pt} D_{pt}^3 / 6 \quad \dots (52)$$

前記式(52)中、 σ_{pt} はPtの密度(g/cm³:Ptの場合には21.45g/cm³)であり、そして W_{tpt} は電極単位面積当たりのPt使用量(g/cm³:例えば0.5mg/cm³)である。

【0098】

さらに、Pt粒子間寸法が不足の場合の反応サイト数は、固体高分子電解質二本ぎりぎり入る寸法を基準として比例減算することによって求めることができる。

【0099】

電極の単位面積あたりに含まれる担持カーボンの総体積は、下記の数式を用いて計算することが可能である。

$$V_{tc} = N_{tc} \times \pi D_c^3 / 6 \quad \dots (53)$$

前記式(53)中、 N_{tc} は電極単位面積あたりに含まれる担持カーボン粒子の総数であり、そして D_c は担持カーボン粒径(nm)である。

【0100】

また、 V_{tc} は触媒が単一元素から構成されたPtである場合、次式からも計算することができる。

【0101】

$$V_{tc} = 1 / \sigma_c [1 - W_{pt} / (W_c + W_{pt})] \cdot W_{tpt} (W_c + W_{pt}) / W_{pt} \dots (54)$$

前記式(54)中、 $W_{pt} / (W_c + W_{pt})$ はPt担持質量比(単位なし)であり、 σ_c は担体カーボンの密度(g/cm^3)であり、そして W_{tpt} は、電極単位面積当たりのPt使用量(g/cm^3)である。

【0102】

つぎに、本発明に係る第5実施形態の具体例を図13および図18に基づいて、説明する。

図13は、単位カーボン担体体積当たりのイオン交換基の接触数(反応サイト数)、すなわち、反応サイト体積密度とPt担持率との関係を示すグラフである。

【0103】

図13に使用した固体高分子電解質PEは、パーフルオロスルホン酸Aタイプであり、Pt粒子として種々の粒径の白金を種々の粒径のカーボンに担持させた場合の反応サイト体積密度と白金担持率との関係を示す。

図13において上段に示す数値、例えば11nmは、カーボンの粒径であり、下段に括弧で示す数値は白金の粒径である。

【0104】

前記式(33)を用いて計算した場合、図7に示す通り、Pt粒径が同じであれば、Pt担持率を変えても反応サイト総数は同じであるが、図13に示す単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数、すなわち、反応サイト体積密度は、Pt担持率が小さくなるに従って減少することが判る。また、カーボン粒径が小さい場合の方が高い担持率で反応サイト体積密度が増加することも図13から判る。

【0105】

さらにまた、各々の曲線が極大値を有することから、カーボン粒径および Pt 粒径が決まると、Pt の最適な担持率が決定できることも判る。

図 14 は、単位カーボン担体体積当たりのイオン交換基の接触数（反応サイト数）、すなわち、反応サイト体積密度と Pt 粒径との関係を示すグラフである。すなわち、図 14 は、カーボンに高い担持率で Pt 粒子が担持される場合（60 質量%または 70 質量%）について、カーボン粒径（11 nm、16 nm、30 nm）を変えて、単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数と Pt 粒径との関係を調査したものである。

【0106】

図 14 から、カーボン粒子を使用して適切な粒径を有する Pt 粒子を高い担持率で担持させる場合には、小径カーボンを担体として使用することによって、単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数（すなわち、カーボンと空間との比率を揃えた場合には、空間当たりの反応サイト数）を増大させることが可能となることが判る。

【0107】

（第 6 実施形態）

本発明に係る第 6 実施形態は、第 1 実施形態～第 5 実施形態に記載の固体高分子形燃料電池用の電極触媒層において、前記カーボン担体の直径を 30 nm 未満とし、質量に基づく Pt 担持率を 30～70 質量%とし、なおかつ Pt 粒子の直径を 1～4 nm に規定することを特徴とするものである。

【0108】

以下、第 6 実施形態を図 15 に基づいて説明する。図 15 は、単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数、すなわち反応サイト体積密度と Pt 担持率（質量%）との関係を示すグラフである。図 15 は、カーボンの粒径を変えて単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数と Pt 担持率（質量%）との関係を比較考察するものである（図中、実線で示す）。また、図 15 において Pt 粒径を変えて単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数と Pt 担持率（質量%）との関係も考察した（図中、破線で示す）。

なお、図 15 は、Pt 粒子間にちょうど二本の高分子電解質 PE が入る Pt 粒

子最適配置についてモデル化したグラフである。

【0109】

図15に示す通り、カーボン粒径およびPt粒径の両方ともその大きさに無関係にPtの担持率が増加するのにはほぼ比例して反応サイト数が増加することが判る。また、カーボン粒径について考察すると、カーボン粒径が小さくなるに従って、空間当たりの反応サイト数が増加することが判る。一方、Pt粒子について考察すると、Pt粒子粒径が減少するに従って、空間当たりの反応サイト数が増加する傾向にある。したがって、空間当たりの反応サイト数を増加させるためには、Pt粒子の担持率を上げ、一方粒径の小さいカーボン粒子および粒径の大きいPt粒子を使用することが効果的であることが判る。

【0110】

また、図15には、反応面でPtの性能の向上が期待できる範囲を破線で示した。

すなわち、例えば粒径30nmのカーボンに担持率50質量%でPtを担持したPt粒子を基準とすると、この場合の単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数は、250万個/cm³となる。これに対して、粒径16nmのカーボンに担持率70質量%でPtを担持したPt粒子を使用した場合、反応サイト数はほぼ2倍の520万個/cm³となり、そして粒径11nmのカーボンに担持率70質量%でPtを担持したPt粒子を使用した場合、反応サイト数はほぼ3倍の700万個/cm³となる。

【0111】

このようにして、基準となるカーボン粒径およびPt担持率から、触媒性能（単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数）を増加させる指標とすることが可能となる。また、基準となるカーボン粒径およびPt担持率における単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数に対してほぼ5倍の反応サイト数を有するカーボン粒径およびPt担持率を使用することにより純酸素を使用した場合と同様の触媒性能を、空気を使用して達成することが可能となる。

【0112】

つぎに、本発明に係る第6実施形態の一例を図16に基づいて説明する。

図16は、単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数とPt粒径との関係を示すグラフである。図16に示すグラフにおいて、カーボン粒径を30nmとし、Ptの担持率を10質量%、30質量%および50質量%とした場合の単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数とPt粒径との関係を示す。

【0113】

この例では、前記した第5実施形態の上限であるカーボン粒径が30nmの場合には、Pt粒子の直径を微細化することによって粒子間距離を確保しても単位カーボン担体体積が増加するので効果がないことを示している。付言すると、従来の一般的な概念のまま単にPt粒子を微細化しても効果がないことを示している。

図16より、前記式(33)を用いて計算した反応サイト総数が増加するPt微粒子Ptを使用することによって、単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数を減少させてしまうことが判る。このことは、Pt担持率が低いほど著しい。

【0114】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明の各請求項は、次の優れた効果を奏するものである。

請求項1～請求項10によると電極触媒層の反応性を向上させ発電性能を向上させ、または白金使用量を削減しても発電性能を維持ないし向上させる電極触媒層の最適化諸元、換言すると最適寸法設計を行った、固体高分子形燃料電池用電極触媒層を提供することが可能となる。

【0115】

なお、発明を理解し易くするために、触媒粒子が白金(Pt粒子)である場合について説明したが、触媒粒子が他元素あるいは複数の元素から成る合金の場合であっても発明の効果は同様であり、当該技術にかかわる者であれば容易に類推できる。触媒単体の材質についても同様であり、例えばパラジウム(Pd)からなる触媒等に本発明を適用してもよい。

また、触媒担体がカーボン担体である場合について説明したが、触媒担体が他元素あるいは複数の元素からなる場合であっても、本発明を適用することにより

、同様の効果を奏することができる。

さらに、固体高分子電解質が、パーフルオロスルホン酸の場合について説明したが、その他の固体高分子電解質（高分子電解質）に本発明を適用してもよい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 実施形態の概念を説明する図であり、(a) はカーボン担体、Pt、固体高分子電解質、および白金担持カーボンの関係を模式的に示し、(b) は Pt 粒子相互の位置関係と固体高分子電解質との関係を模式的に示し、(c) は固体高分子電解質における主鎖直径、側鎖長さ、イオン交換基を模式的に示す図である。

【図 2】

Pt 担持カーボン、Pt、カーボン担体の関係などを模式的に示した図である。

【図 3】

図 3 (a) は、触媒 (Pt) 粒径を横軸に、縦軸に Pt 粒子間距離と環状固体高分子外径（適宜「環状 PE 外径」という）の関係を示したグラフであり、図 3 (b) は、図 3 (a) とは異なる条件におけるグラフである。

【図 4】

固体高分子電解質堆積最大高さと固体高分子電解質の取り囲み最小直径などの関係を示す模式図である。

【図 5】

図 5 (a) はカーボン担体直径、Pt 粒径、触媒粒子の頭上を覆う固体高分子電解質被膜厚みなどの関係を示す模式図であり、(b) はカーボン粒径と Pt 粒径 (Pt 粒子の直径) の関係を示すグラフである。

【図 6】

Pt 粒径と単位面積当りの反応サイト総数 N_{t+} との関係を示すグラフである。

【図 7】

Pt 担持率と反応サイト総数 N_{t+} との関係を示すグラフである。

【図 8】

図 8 (a) は Pt が担持されたカーボンモデル化して示す図面であり、図 8 (b) は Pt 粒子間距離と高分子電解質との位置関係を示す図面であり、図 8 (c) はカーボン粒径と Pt 粒径との関係を示すグラフである。

【図 9】

カーボン担体に Pt 粒子が担持されその上に高分子電解質が被覆された Pt で、シミュレーション実験によるカーボン担体に対する Pt の担持率と Pt の反応サイト総数との関係を示すグラフである。

【図 10】

粒径が 11 nm のカーボン担体に Pt の担持密度を 0.5 mg/cm² 一定として Pt 粒子を担持した場合のシミュレーション実験による Pt 粒径と反応サイト総数との関係を示すグラフである。

【図 11】

本発明の反応サイトと酸素とが衝突するモデルを示す概念図である。

【図 12】

酸素の分圧 (atm) と電池ポテンシャル (V) との関係を示すグラフである。

【図 13】

単位カーボン担体体積当たりのイオン交換基の接触数 (反応サイト数) と Pt 担持率との関係を示すグラフである。

【図 14】

単位カーボン担体体積当たりのイオン交換基の接触数 (反応サイト数) と Pt 粒径との関係を示すグラフである。

【図 15】

単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数と Pt 担持率 (質量%) との関係を示すグラフである。

【図 16】

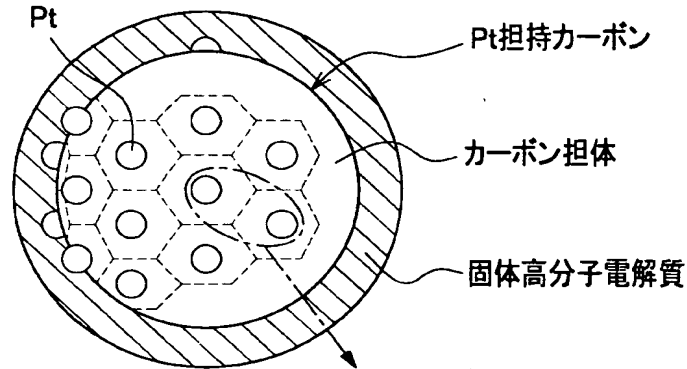
単位カーボン担体体積当たりの反応サイト数と Pt 粒径との関係を示すグラフである。

【書類名】

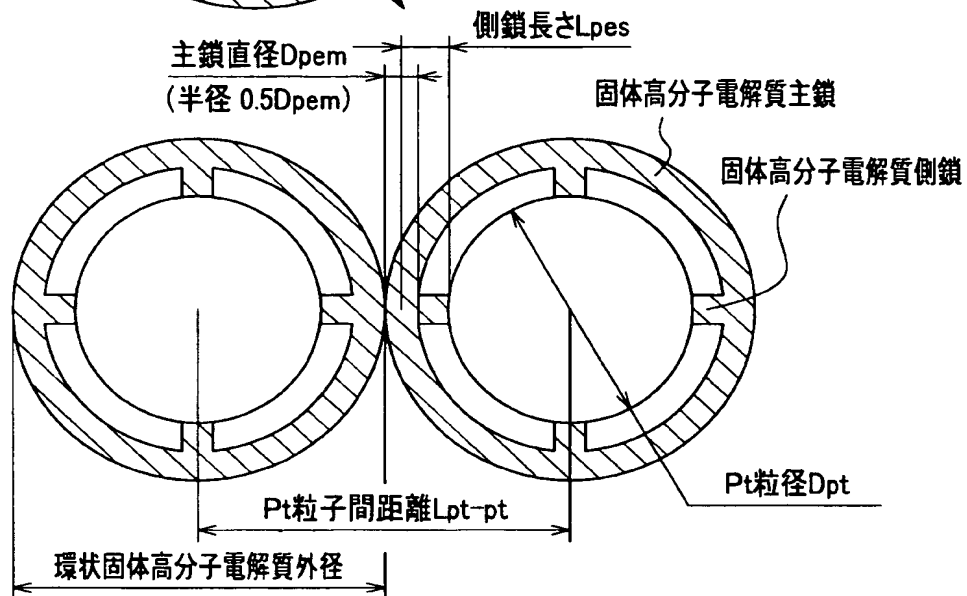
図面

【図 1】

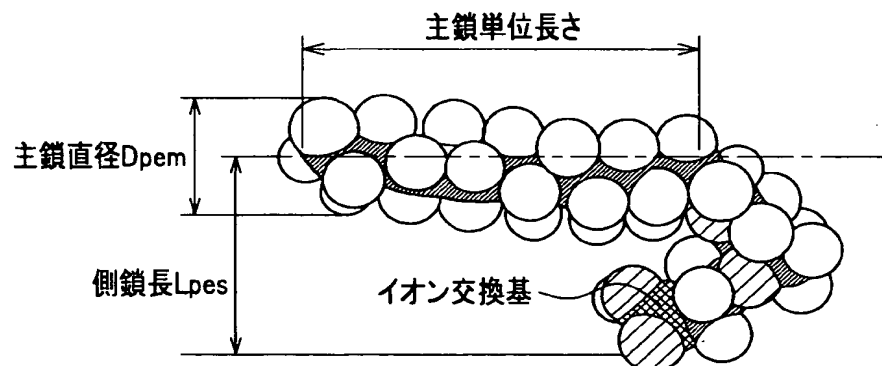
(a)



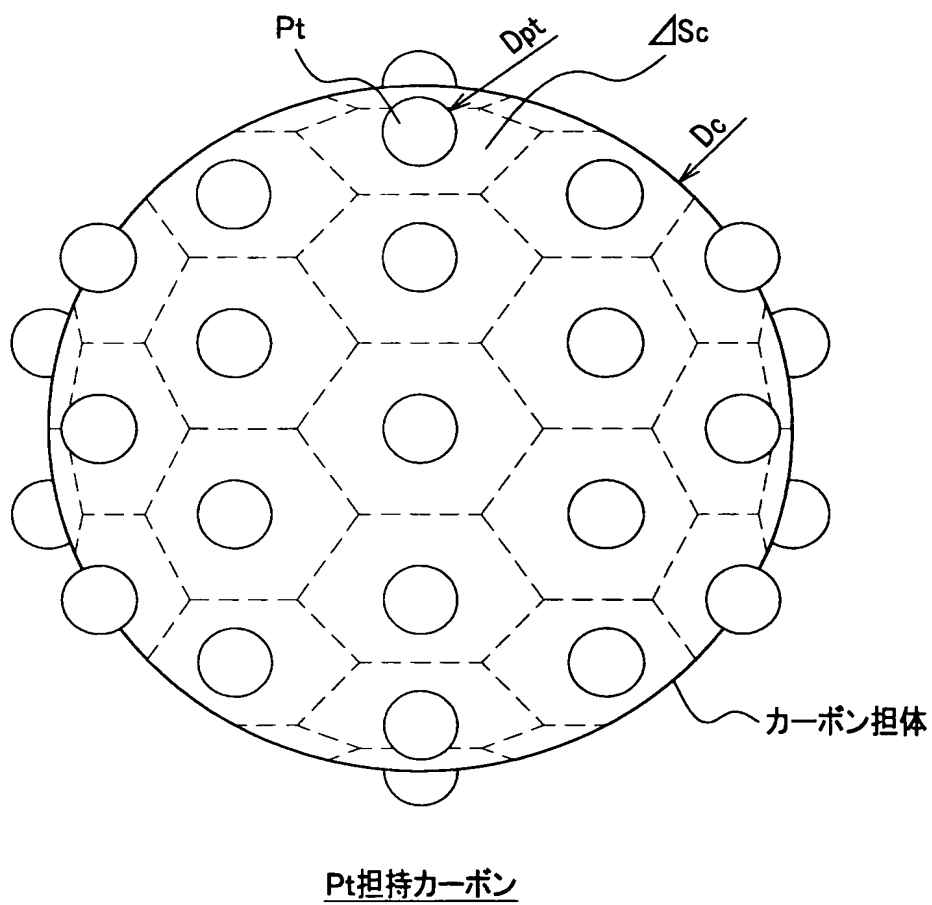
(b)



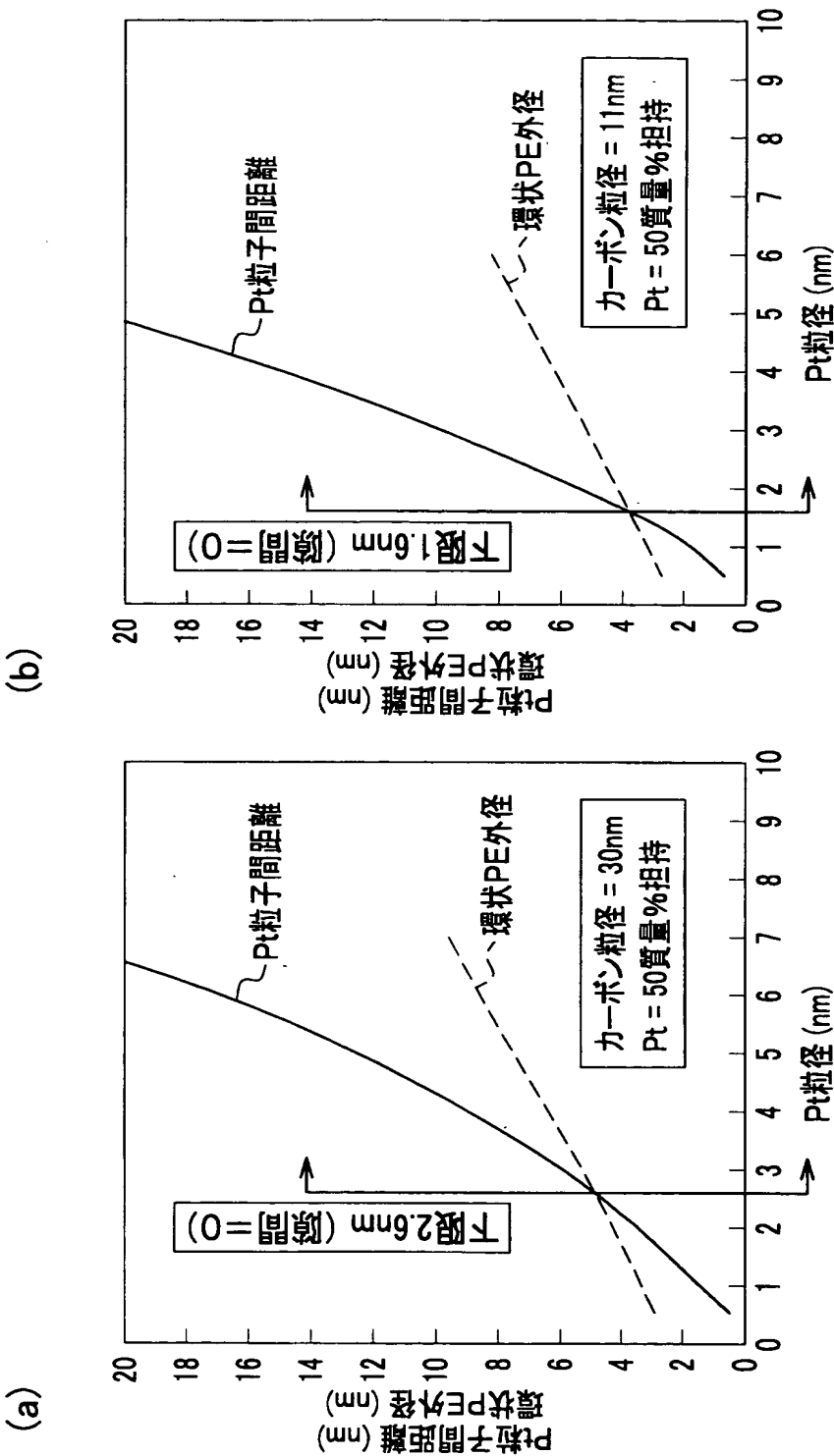
(c)



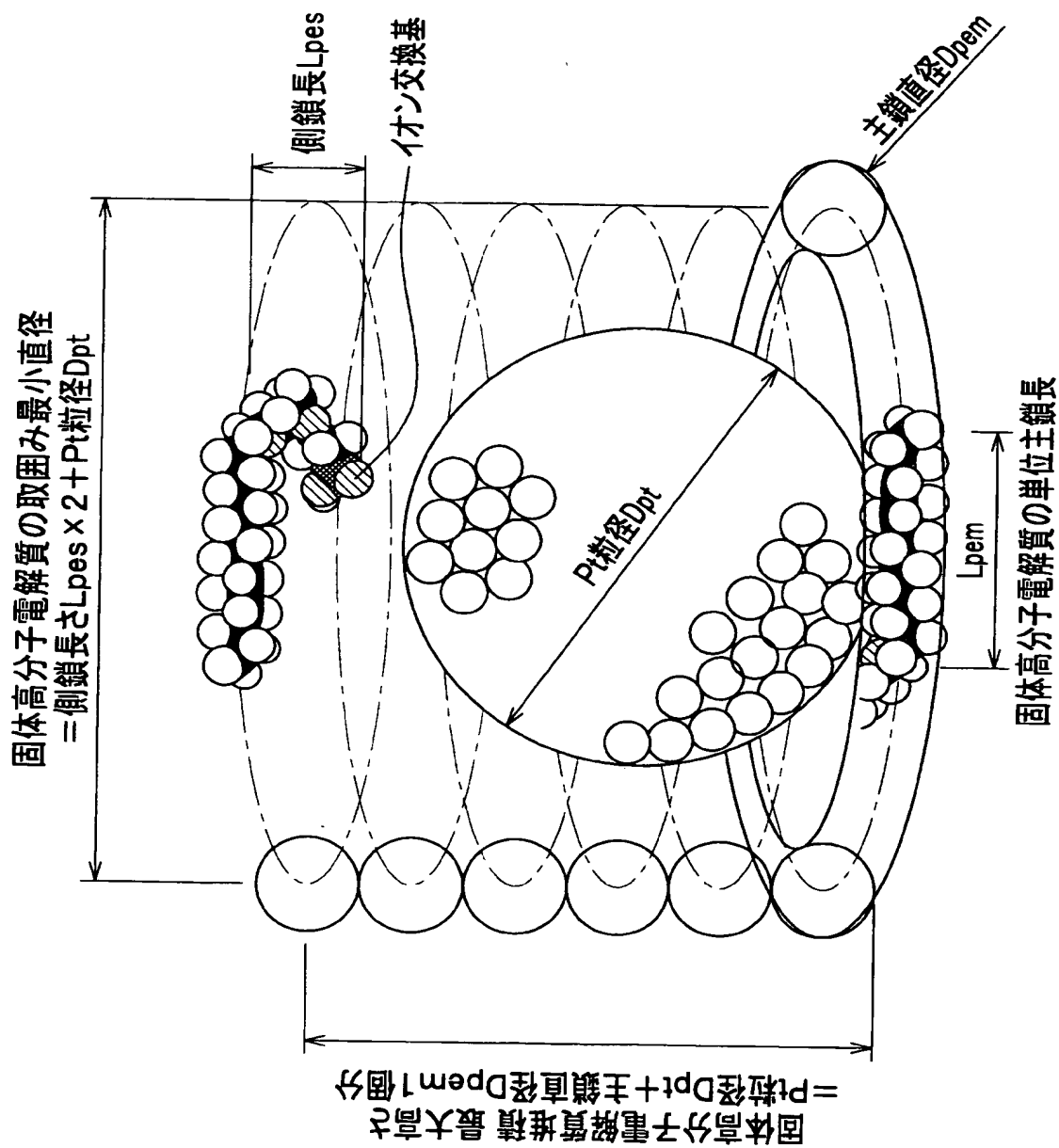
【図 2】



【図 3】



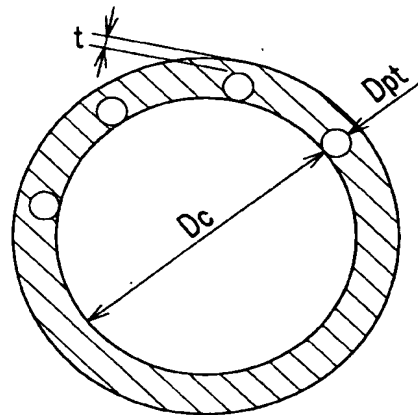
【図 4】



【図 5】

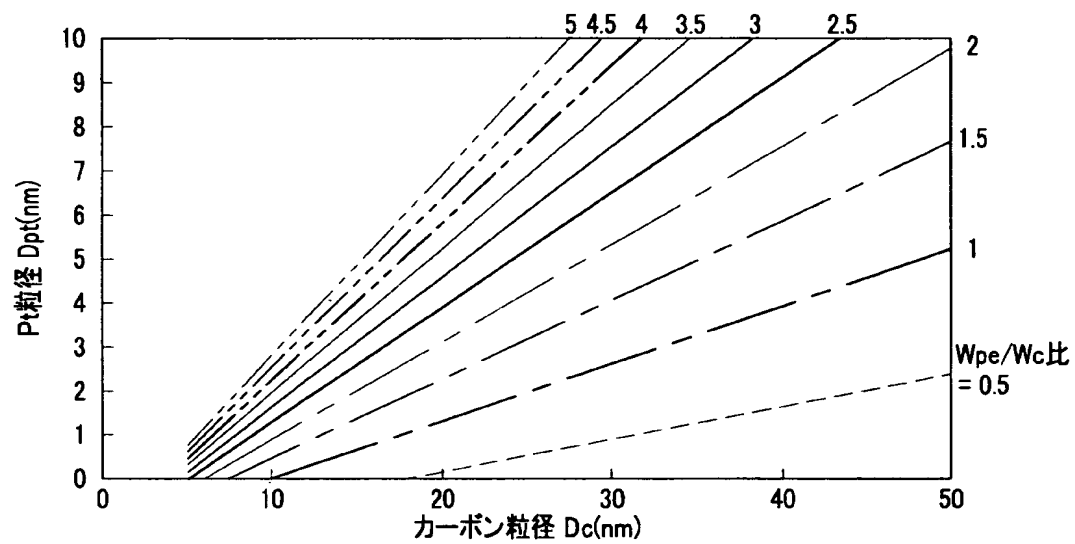
(a)

電解質被覆Pt担持カーボン



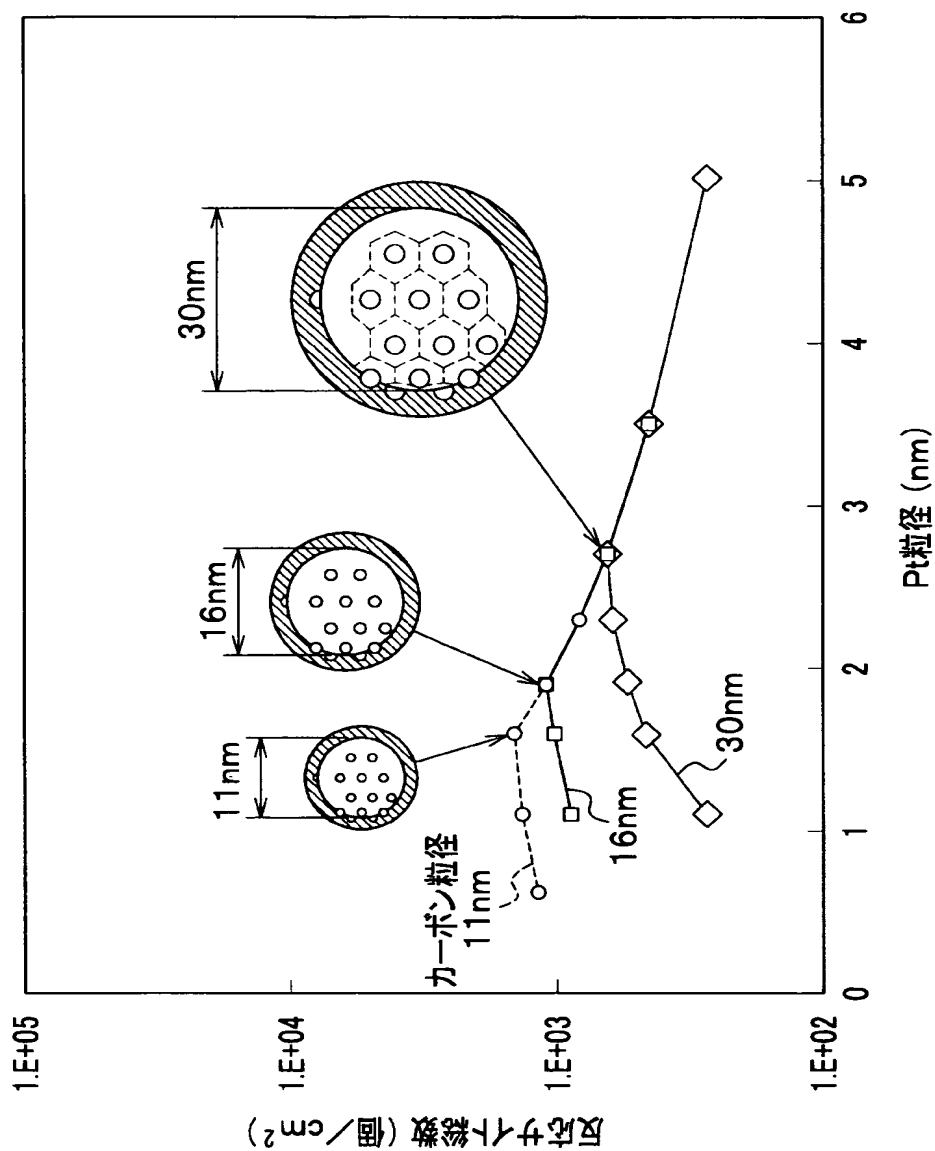
(b)

PEで1.3nmカバーされるPt粒径



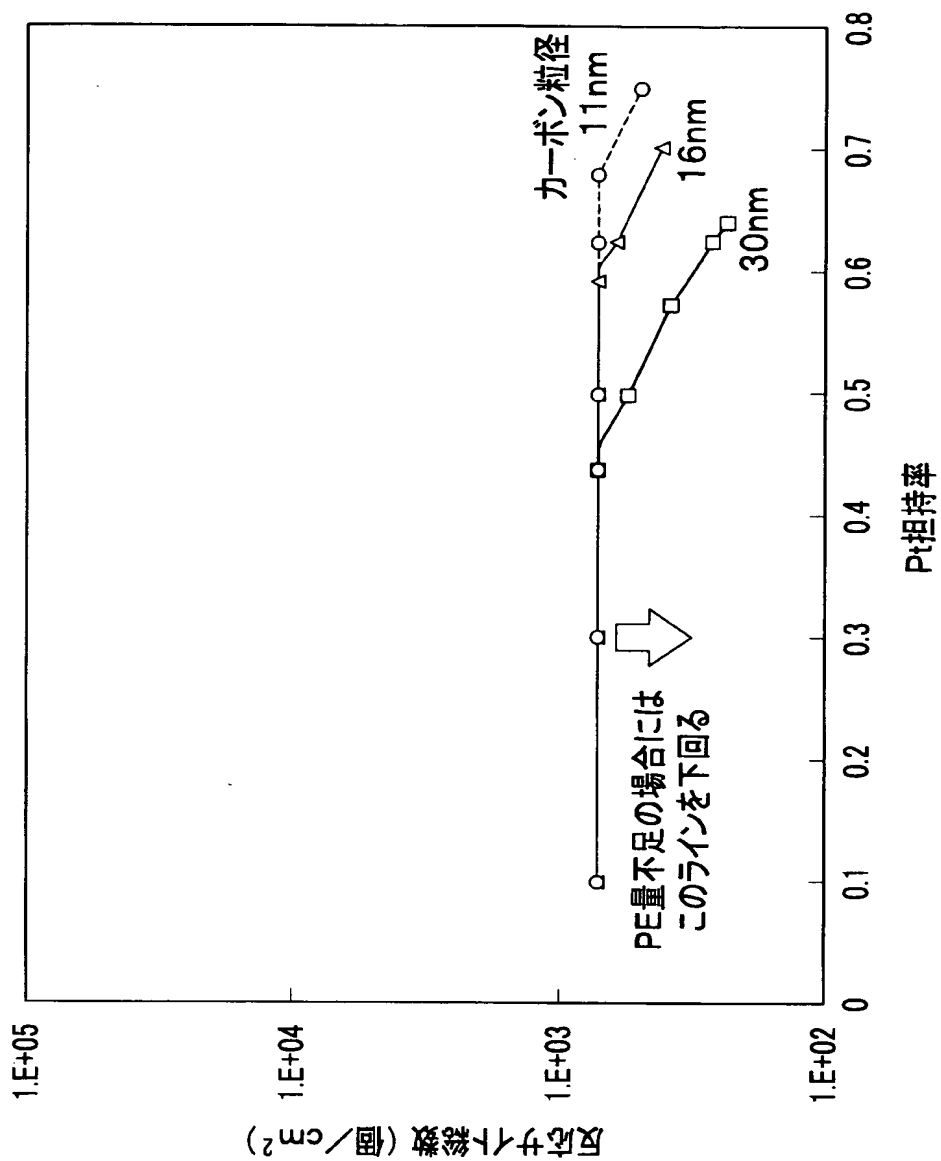
【図 6】

反応サイト総数~カーボン粒径の影響
(Pt担持密度=0.5mg/cm², Pt担持率=50質量%)

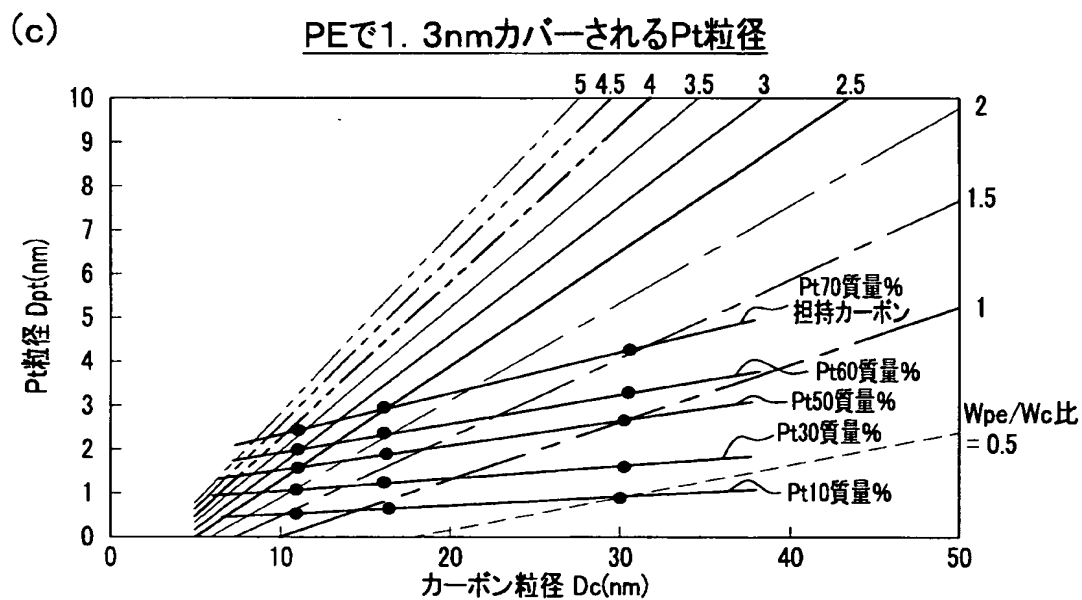
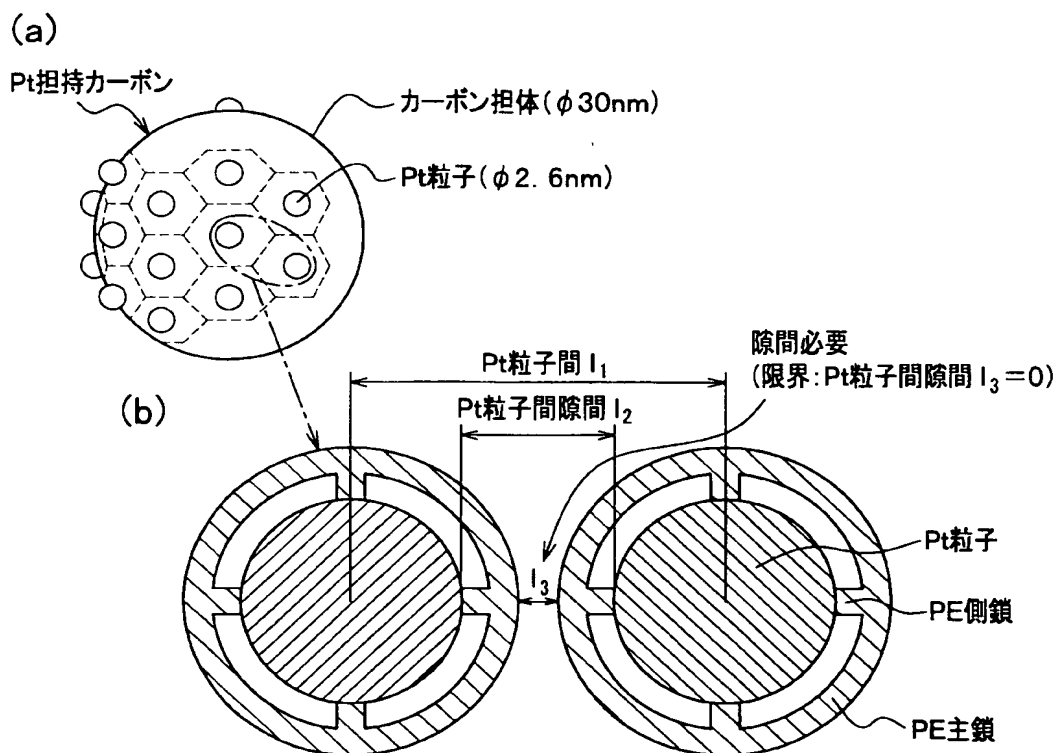


【図 7】

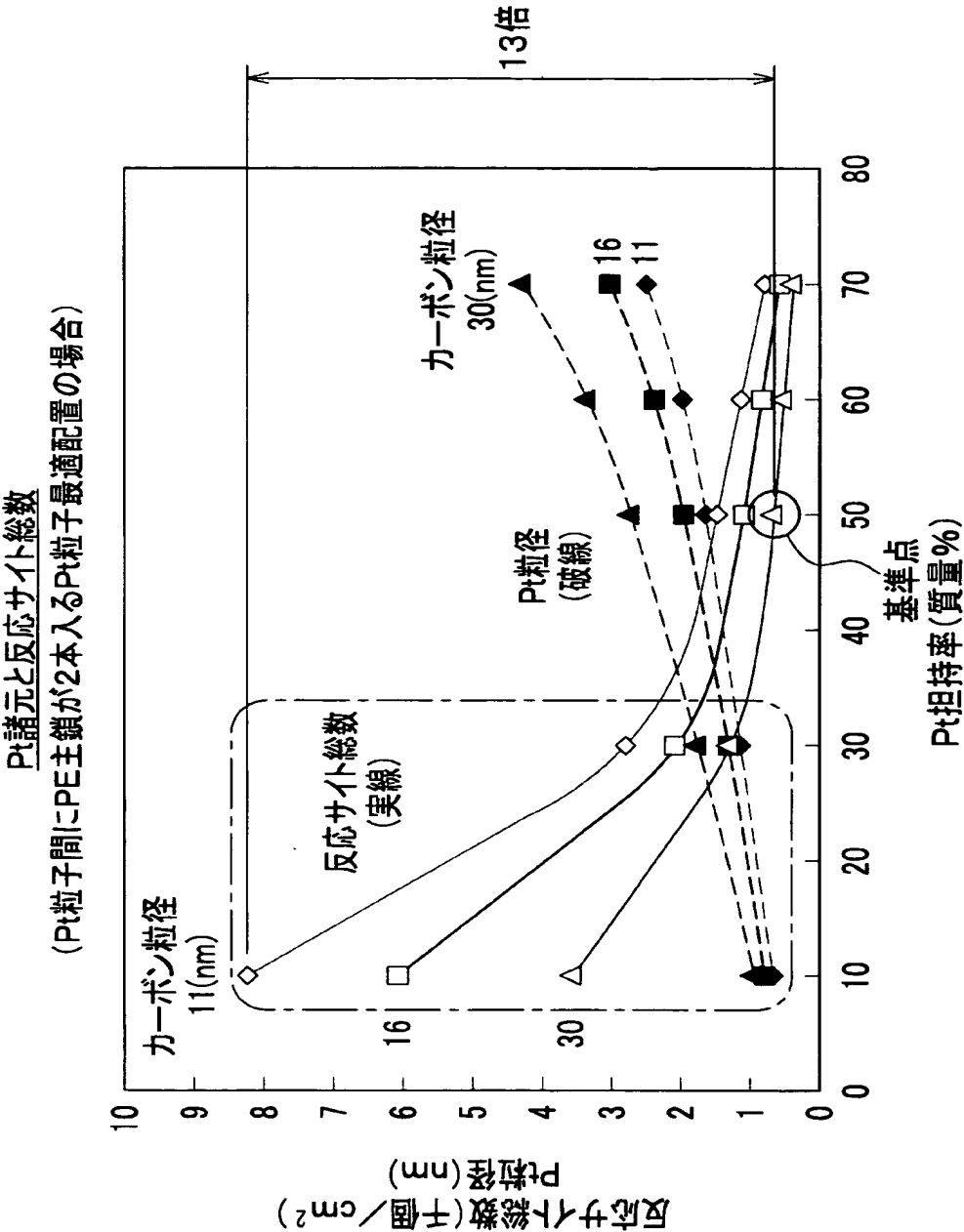
反応サイト総数～Pt担持率の影響



【図 8】

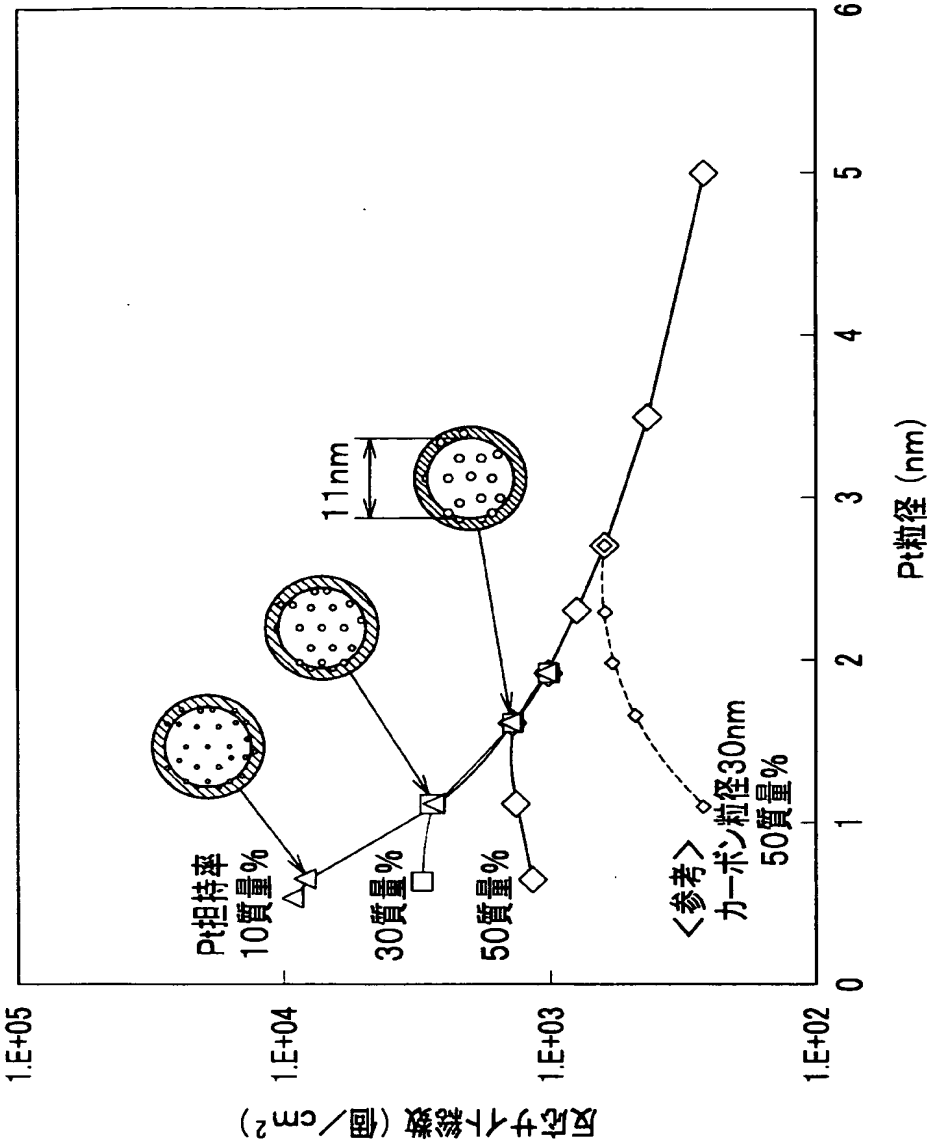


【図 9】

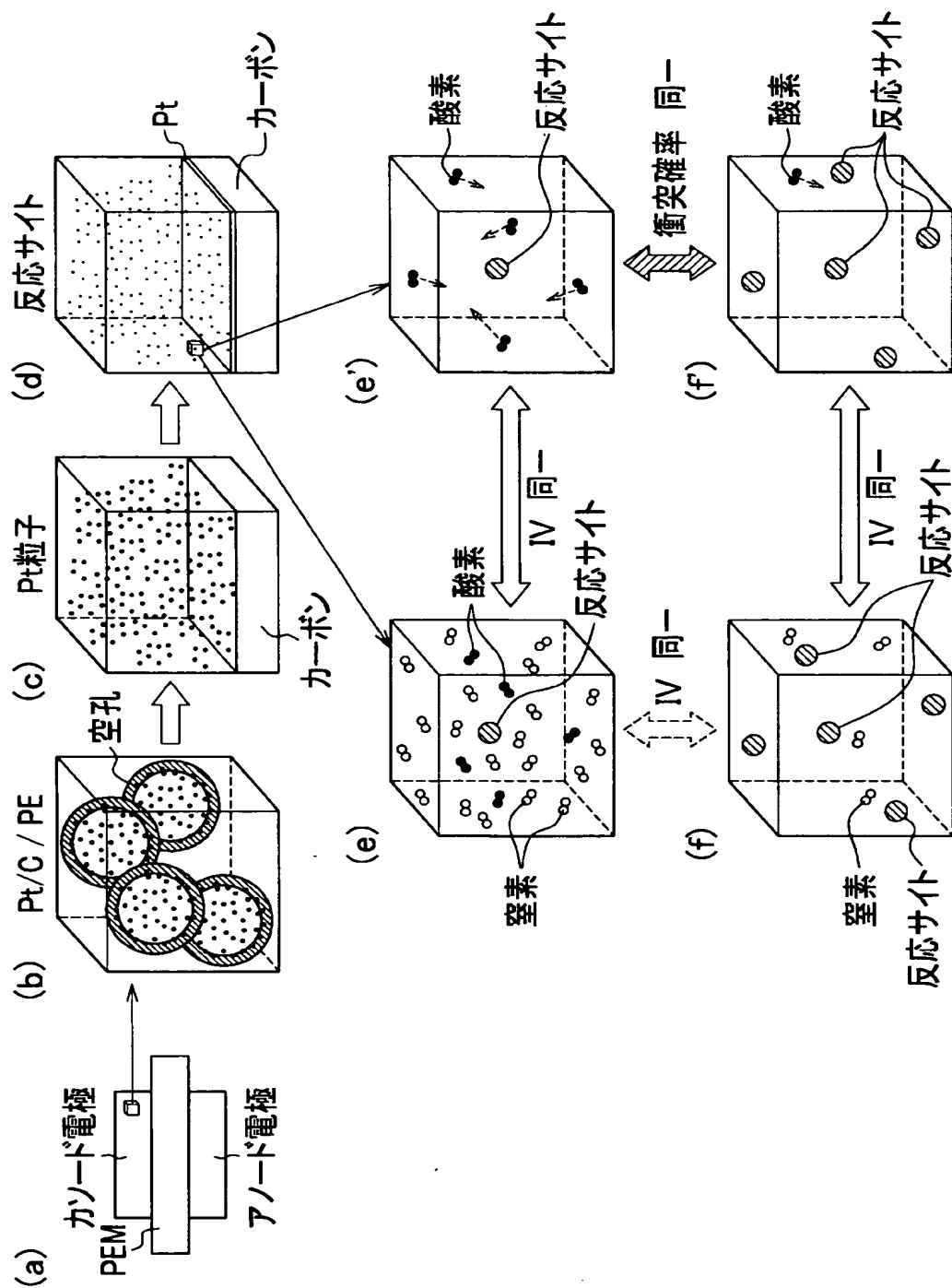


【図 10】

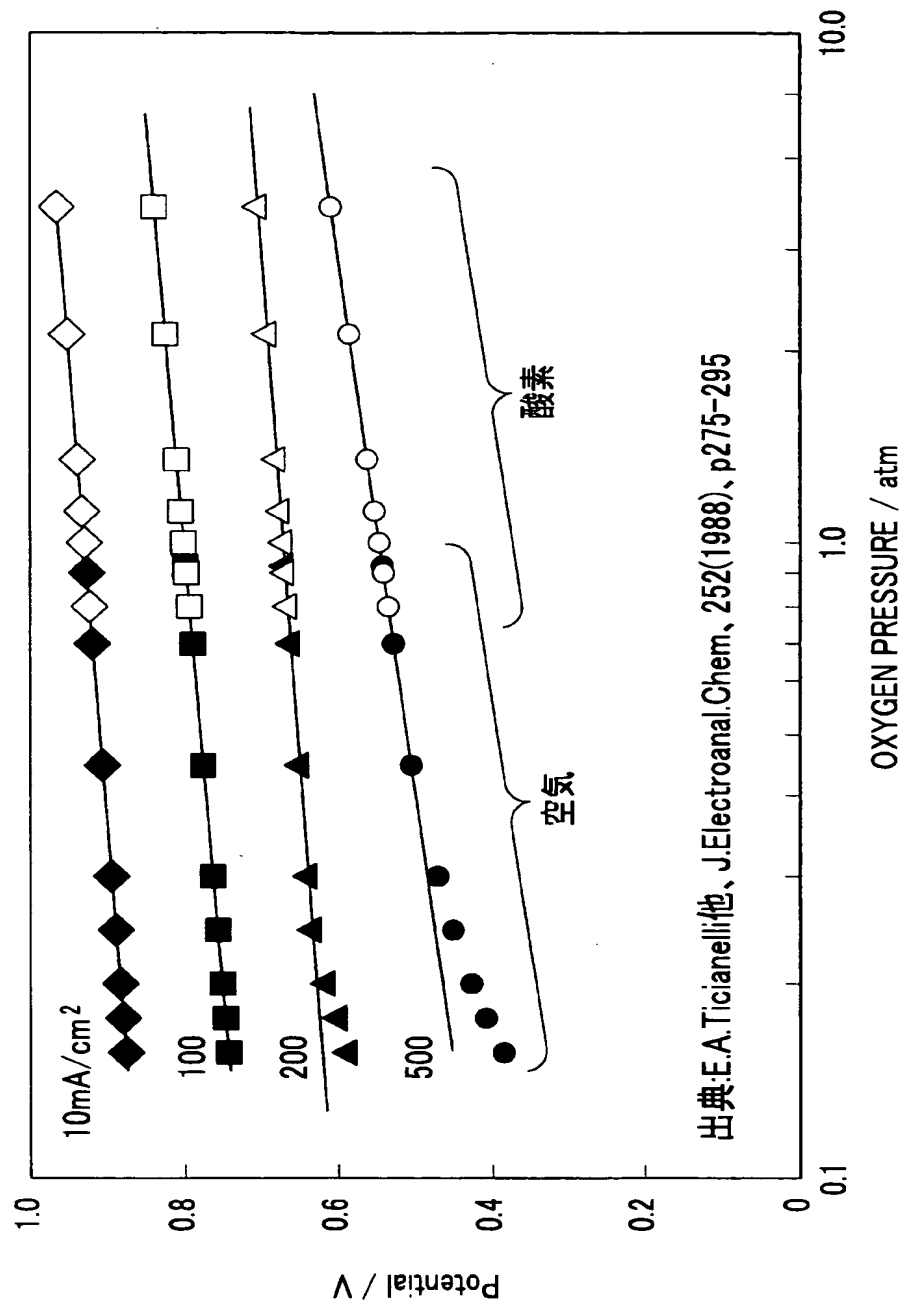
反応サイト総数～Pt担持率の影響



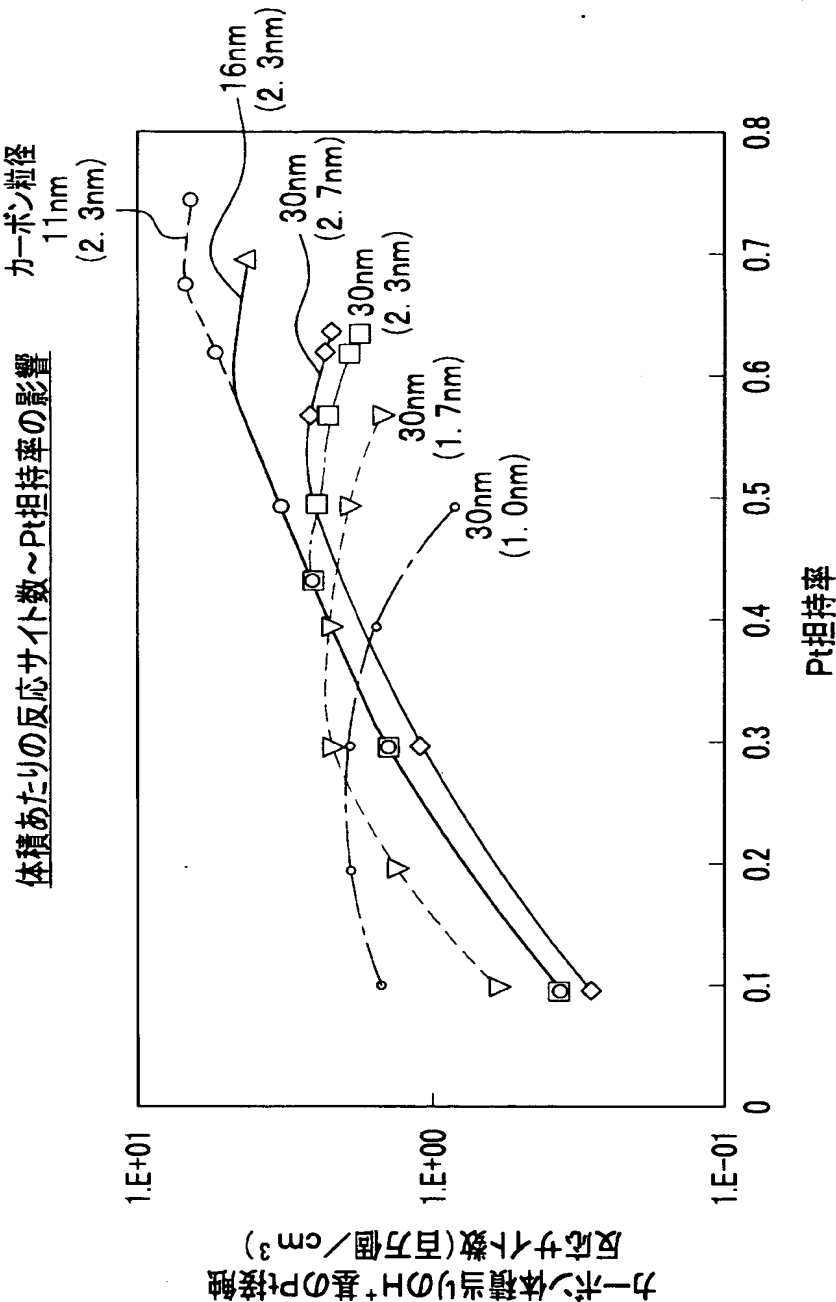
【図 11】



【図 12】

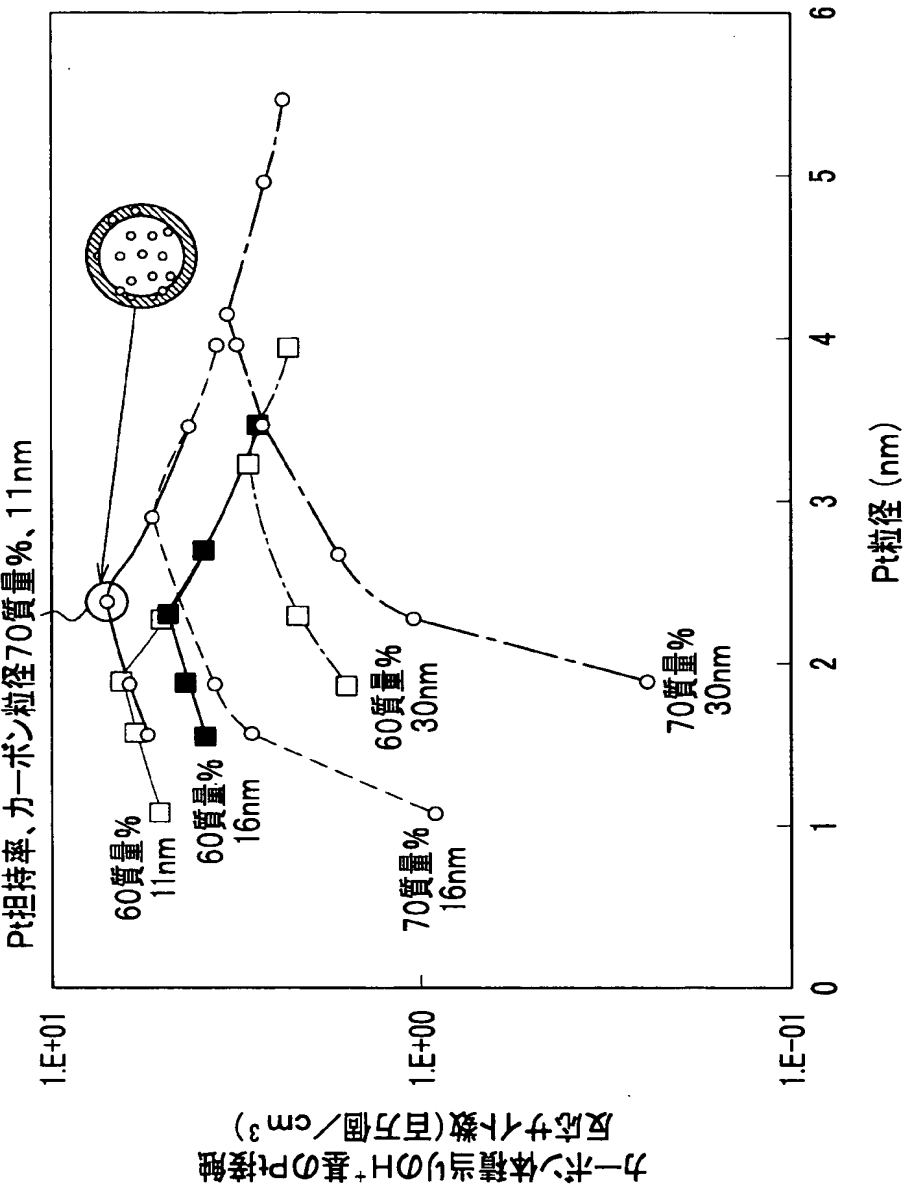


【図 13】



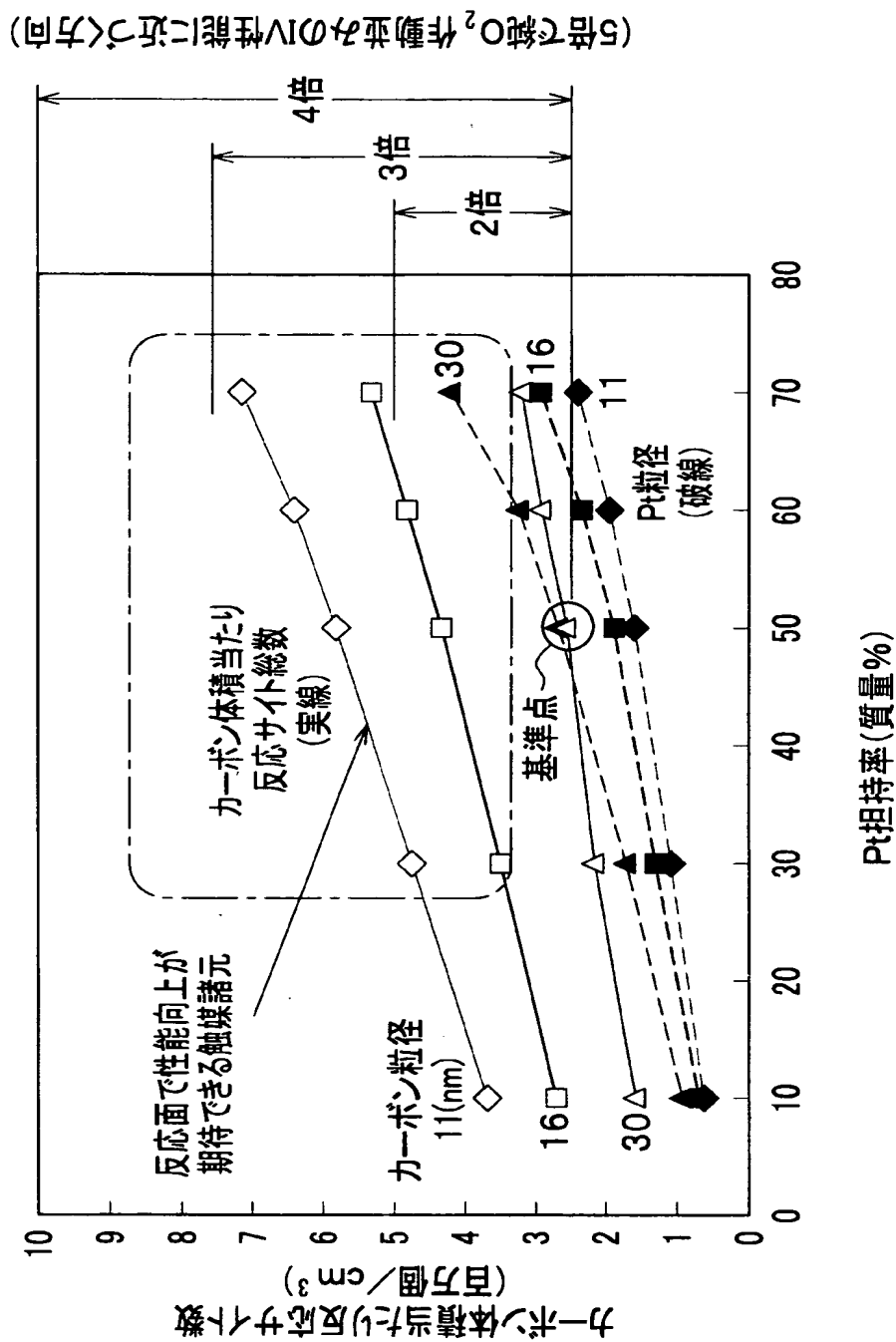
【図 14】

体積あたりの反応サイト数～高Pt担持率での径の影響



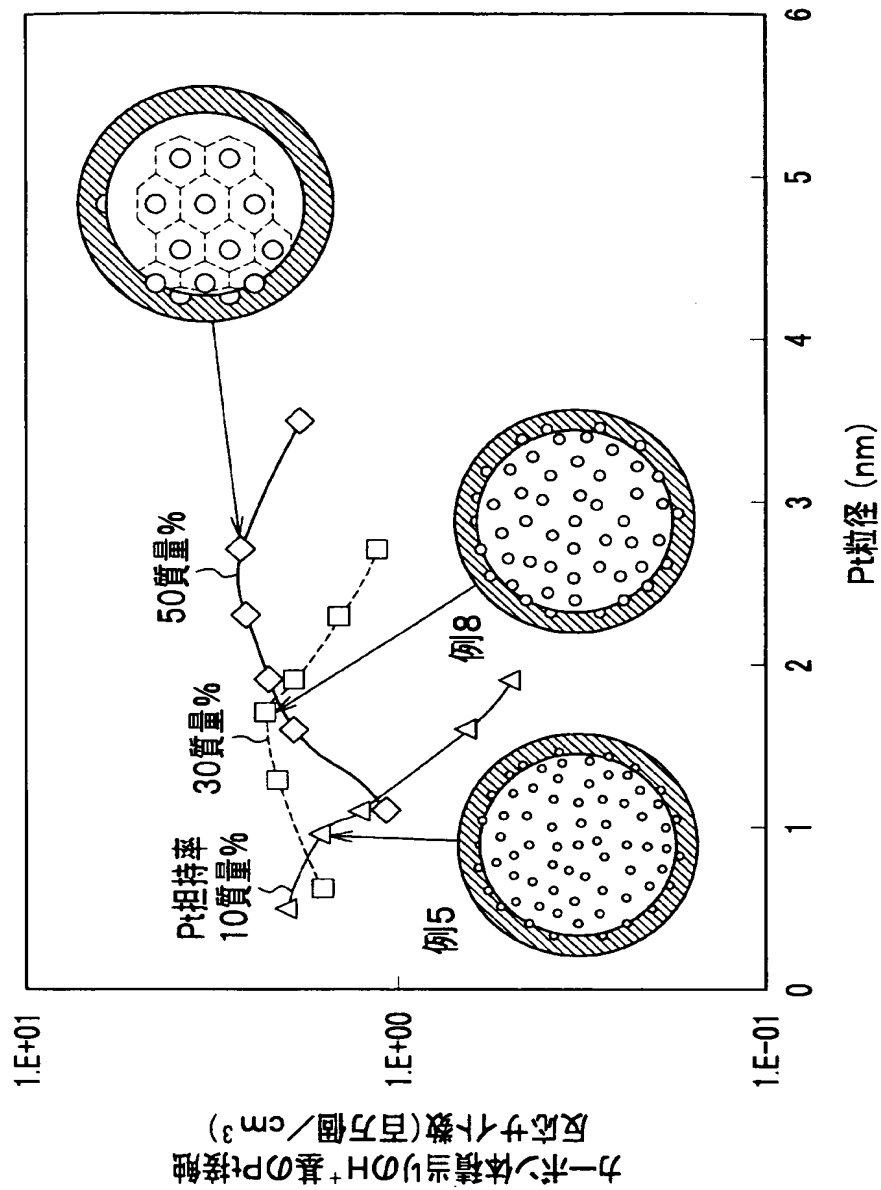
【図 15】

触媒諸元とカーボン体積当たりの反応サイト



【図 16】

体積あたりの反応サイト数～Pt担持率の影響



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電極触媒層の反応性を向上させ、または白金使用量を削減しても発電性能を維持ないし向上させる電極触媒層の最適化諸元、換言すると最適寸法設計を行った、固体高分子型燃料電池用電極触媒層を提供すること。

【解決手段】 カーボン担体に担持された Pt 粒子と固体高分子電解質とからなる燃料電池用電極触媒層において、前記カーボン担体に担持された Pt 粒子相互の中心間距離寸法 (L_{pt-pt}) を、前記固体高分子電解質の主鎖直径 (D_{pem}) にイオン交換基を有する側鎖長さ (L_{pes}) を加えた合計寸法の 2 倍とさらに Pt 粒径 (D_{pt}) とを合計した寸法とに概ね一致させたことを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極触媒層とした。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 2 - 3 4 9 0 2 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 3 2 6]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

氏 名

本田技研工業株式会社